

PCT/EP 03 / 1 0968



Europäisches  
Patentamt

European  
Patent Office

Office européen  
des brevets

E 03/10968

REC'D 20 JAN 2004

WIPO PCT

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterla-  
gen stimmen mit der  
ursprünglich eingereichten  
Fassung der auf dem näch-  
sten Blatt bezeichneten  
europäischen Patentanmel-  
dung überein.

The attached documents  
are exact copies of the  
European patent application  
described on the following  
page, as originally filed.

Les documents fixés à  
cette attestation sont  
conformes à la version  
initialement déposée de  
la demande de brevet  
européen spécifiée à la  
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°  
02405868.7

BEST AVAILABLE COPY

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;  
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets  
p.o.

R C van Dijk



Europäisches  
Patentamt

European  
Patent Office

Office européen  
des brevets

Anmeldung Nr.:  
Application no.: 02405868.7  
Demande no:

Anmeldetag:  
Date of filing: 09.10.02  
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Giba Specialty Chemicals Holding Inc.  
Klybeckstrasse 141  
4057 Basel  
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:  
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.  
If no title is shown please refer to the description.  
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

Verfahren zum Färben von Trägermaterialien

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s)  
revendiquée(s)

Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/  
Classification internationale des brevets:

.C09C/

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of  
filing/États contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR

### Verfahren zum Färben von Trägermaterialien

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von gefärbten Trägermaterialien (Substraten), insbesondere „Effektpigmenten“, und die mit diesem Verfahren erhaltenen gefärbten Substrate sowie deren Verwendung. Nach den erfindungsgemäßen Verfahren sind überraschend hohe Lichtechtheiten der Färbungen und gefärbten Substrate erreichbar.

Farb- bzw. Effektpigmente erfreuen sich heutzutage wachsender Beliebtheit und sind Verzierungsbestandteil von Gebäuden, Transport- oder Verkehrsmitteln, oder werden zur optischen Aufwertung von Gebrauchs- oder Kunstgegenständen verwendet. Dazu wächst insbesondere das Interesse, neben den bereits bekannten typischen Effekten wie z.B. metallischer Glanz in Kupfer-, Bronze-, Silber- oder Gold-Tönen, Perlglanz- und Interferenzeffekten diese zusätzlich mit buntem Erscheinungsbild zu versehen.

Es gibt verschiedene Ansätze dieses Interesse zu befriedigen.

EP-A-810270 beschreibt ein Verfahren zum Färben von Aluminium, in dem eine Lösung, die eine Säure oder deren Ammoniumsalz umfasst, mit einem Aluminiumpigment gemischt wird, wobei die Säure oder deren Ammoniumsalz auf die Oberfläche des Aluminiumpigments adsorbiert wird, und anschliessend die Zugabe des erhaltenen Aluminiumpigments zu einer Dispersion eines Farbpigments in einem nichtpolaren Lösungsmittel.

Gemäss DE-A-4225357 werden in Säuren unzerstört lösliche organische Pigmente und Farbstoffe durch Neutralisation einer Dispersion mit unlöslichen Substratteilchen auf diese aufgefällt.

DE-A-4225031 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von gefärbten Glanzpigmenten, in dem Substratteilchen in einer Lösung des Pigments dispergiert werden und das Pigment durch Zugabe eines Lösungsmittels, in dem das Pigment unlöslich ist, direkt auf die Oberfläche der Substratteilchen aufgefällt werden. In den Beispielen werden als Lösungsmittel meist starke Säuren, wie Schwefelsäure, Polyphosphorsäure oder Trifluoressigsäure eingesetzt.

Des weiteren ist aus DE-A-4009567 bekannt, Farbmittel wie Phthalocyanin- und Metallphthalocyanin-Pigmente durch Wasserzugabe aus konzentrierter Schwefelsäure auf silikatischem Substrat abzuschcheiden. Schließlich ist aus DE-A-3536168 auch bekannt, Küpenfarbstoffe, speziell 4-Methyl-6-chlor-6'-methoxythioindigo, als Leukofarbstoff alkalisch gelöst aus dieser Lösung während der Oxidation zum Farbstoff auf das Substrat aufzufallen.

US-A-5,718,753 beschreibt gefärbte Metallpigmente, beispielsweise Aluminiumflakes, die mit einer kontinuierlichen, homogenen Schicht aus organischen Pigmentteilchen umhüllt sind. Die Metallpigmente werden durch PVD (Physical Vapor Deposition) der organischen Pigmente auf die Aluminiumflakes hergestellt.

US-A-5,156,678 beschreibt die Färbung von Effektpigmenten mit metallfreien Phthalocyaninfarbstoffen bzw. Phthalocyaninfarbstoffen. Der Farbstoff wird in Schwefelsäure gelöst und durch Zugabe von Wasser auf das Effektpigment abgeschieden.

Die Verwendung von Haftvermittlern, wie Harzbindemittelsystemen (EP-A-403432), anionischen Polymeren und Chromsalzen (US-A-4755229, US-A-5931996) oder Aluminiumhydroxid (DE-A-2429762) führt in der Regel zu Abtrübungen des Pigments.

Nachteilig bei diesen Verfahren ist die geringe Pigment-Substrat-Affinität, der wenig ausgeprägte Pigmentcharakter der Ausfällungen bzw. die fehlende universelle Anwendbarkeit.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die Haftung auf unterschiedlichen Substraten und die Lichtechtheiten stark erhöht werden können, wenn die Substrate wie nachfolgend beschrieben gefärbt werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft folglich ein Verfahren zur Herstellung von gefärbten Trägermaterialien, umfassend

- a) das Dispergieren der Trägermaterialien in einer Lösung eines Farbmittels oder eines Latentpigments, die Zugabe der Trägermaterialien zu einer Lösung eines Farbmittels oder eines Latentpigments oder die Zugabe eines Latentpigments oder eines Farbmittels zu einer Dispersion der Trägermaterialien,
- b) das Auffällen des Farbmittels oder des Latentpigments auf die Trägermaterialien und
- c) im Fall des Latentpigments die anschließende Umwandlung zum Pigment, gefärbte Trägermaterialien, die nach diesem Verfahren erhältlich sind, sowie die Verwendung der gefärbten Trägermaterialien zur Einfärbung von Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, Gläsern, keramischen Produkten und kosmetischen Präparaten.

Vorteilhafterweise umfasst das Verfahren

- a) die Zugabe der Trägermaterialien zu der Lösung des Farbmittels oder des Latentpigments,
- b) das Auffällen des Farbmittels oder des Latentpigments auf die Trägerteilchen und
- c) im Fall des Latentpigments die anschließende Umwandlung zum Pigment sowie gefärbte

Trägermaterialien, die nach diesem Verfahren erhältlich sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich grundsätzlich zum Färben von beliebigen Trägermaterialien (Substraten). Einziges Erfordernis ist, dass die Trägermaterialien im Lösungsmittel unzersetzt löslich sind. Beispiele von Trägermaterialien sind Cellulose (Holz), Keratin (Haar) oder anodisiertes Aluminium.

Die Trägermaterialien werden vorzugsweise aus metallischen, metalloxidischen, nichtmetallischen, nichtmetallischen/oxidischen Trägermaterialien, insbesondere Effektpigmenten, polymeren Verbindungen sowie Kombinationen davon oder organischen oder anorganischen Pigmenten ausgewählt.

Bevorzugt sind plättchenförmige Substrate, deren Teilchen im allgemeinen eine Länge von 2 µm bis 5 mm, Breite von 2 µm bis 2 mm und Dicke von 20 nm bis 1,5 µm sowie einem Verhältnis Länge zu Dicke von mindestens 2:1 aufweisen.

Bei metallischen Effektpigmenten (Metalleffektpigmenten) handelt es sich in der Regel um plättchenförmige Teilchen aus Aluminium, Kupfer, Zink, Goldbronze, Titan (EP-A-796688), Zirkon, Zinn, Eisen (EP-A-673980) und Stahl oder um Pigmente aus Legierungen der vorstehend genannten Metalle. Es sind aber auch andere Teilchenformen als die der Metallplättchen (Flakes) bekannt, wie die des kugelförmigen Zinkstaubes oder des dendritischen Kupferpulvers. Bevorzugt sind Metallflakes, wie Aluminiumflakes, Kupfer/Zinnflakes, Kupferflakes und Kupfer/Zinkflakes. Besonders bevorzugt sind Aluminiumflakes und gefärbte Aluminiumflakes, wie Silberline® (Silverline Inc.), Aloxal 3010 und Metallux 2154 (Carl Eckart GmbH & Co.).

Beispiele von metalloxidischen Effektpigmenten sind Effektpigmente auf Basis von Zinkoxid (ZnO), Zirkonoxid (ZrO<sub>2</sub>), Titandioxid (TiO<sub>2</sub>), Indiumoxid (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Indium-Zinn-Oxid (ITO), Tantalpentoxid (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), Ceroxid (CeO<sub>2</sub>), Yttriumoxid (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Europiumoxid (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Eisenoxiden, wie Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Hafniumoxid (HfO<sub>2</sub>), Lanthanoxid (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Magnesiumoxid (MgO), Neodymoxid (Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Praseodymoxid (Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>), Samariumoxid (Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Antimontrioxid (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Zinnoxid (SnO<sub>2</sub>), Wolframtrioxid (WO<sub>3</sub>) oder Kombinationen davon, oder Effektpigmente, die Schichten aus den vorstehend genannten Metalloxiden umfassen.

Beispiele von nichtmetallischen, oxidischen Effektpigmenten sind Effektpigmente auf Basis von SiO<sub>x</sub> mit 0,05 < x < 0,90 oder SiO<sub>y</sub> mit 0,95 < x < 1,8, SiO, Siliciumdioxid SiO<sub>2</sub> oder

Selentrioxid ( $\text{Se}_2\text{O}_3$ ), oder Effektpigmente, die Schichten aus den vorstehend genannten Materialien umfassen, wie beispielsweise  $\text{SiO}_2$ -Flakes.

Beispiele von nichtmetallische Effektpigmenten sind Effektpigmente auf Basis von BC, BN oder SiN, oder Effektpigmente, die Schichten aus den vorstehend genannten Materialien umfassen (siehe beispielsweise EP 02405649.1).

Weitere Beispiele sind Effektpigmente auf Basis von Metallfluoriden, wie Magnesiumfluorid ( $\text{MgF}_2$ ), Aluminiumfluorid ( $\text{AlF}_3$ ), Cerfluorid ( $\text{CeF}_3$ ), Lanthanfluorid ( $\text{LaF}_3$ ), Zinksulfid ( $\text{ZnS}$ ), Kohlenstoff, Hafniumnitrid ( $\text{HfN}$ ), Hafniumcarbid ( $\text{HfC}$ ), Natriumaluminiumfluoriden (beispielsweise  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  oder  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ ), Neodymfluorid ( $\text{NdF}_3$ ), Samariumfluorid ( $\text{SmF}_3$ ), Bariumfluorid ( $\text{BaF}_2$ ), Calciumfluorid ( $\text{CaF}_2$ ), Lithiumfluorid ( $\text{LiF}$ ) oder Kombinationen davon, bzw. Effektpigmente, die Schichten aus den vorstehend genannten Materialien umfassen, oder Effektpigmente, die organische Monomere und Polymere, einschliesslich Dienen oder Alkenen, wie Acrylate (beispielsweise Methacrylate), Perfluoroalkene, Polytetrafluoroethylen (Teflon), fluoriertes Ethylenpropylen (FEP) und Kombinationen davon umfassen.

Bei mehrschichtigen Pigmenten können die vorstehend genannten Materialien, insbesondere Metalle, Metalloxide und Nichtmetalloxide am Aufbau beteiligt sein, wobei Schichten enthaltend Al,  $\text{SiO}_x$  ( $0,03 \leq x \leq 0,90$ ),  $\text{SiO}_y$  ( $0,95 \leq x \leq 1,80$ ),  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  (siehe beispielsweise EP-A-803 549, CH 418/02, EP 02405649.1 und EP 02405749.9) bevorzugt und farbgebende Metalloxide wie Fe, Co, Mn, Sn, Cr, Ni, Cu auch möglich sind.

Beispiele von bevorzugten Effektpigmenten sind Perlglanzpigmente auf Basis des natürlichen Minerals Glimmer bzw. von Glimmer, die bereits mit einer dünnen Schicht aus Metalloxiden, zum Beispiel Titandioxid und/oder Eisenoxid umhüllt sind, wie Iridin® 9103 (Merck), Xirallic®-Effektpigmente (Merck) basierend auf Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )-Plättchen bzw. auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Plättchen, die bereits mit Metalloxiden beschichtet sind, und Colorstream®-Pigmente basierend auf synthetisch hergestellten  $\text{SiO}_2$  (Siliziumdioxid)-Plättchen bzw.  $\text{SiO}_2$ -Plättchen die bereits mit Metalloxiden belegt sind.

Das erfindungsgemässe Verfahren umfasst zum einen das Färben von Substraten mit Farbmitteln (Verfahren A) und zum anderen das Färben von Substraten mit Latentpigmenten (Verfahren B), die nachfolgend im einzelnen erläutert werden.

### Verfahren (A)

Verfahren (A) umfasst

- a) das Dispergieren der Trägermaterialien in einer Lösung eines Farbmittels, die Zugabe der Trägermaterialien zu einer Lösung eines Farbmittels oder die Zugabe eines Farbmittels zu einer Dispersion der Trägermaterialien,
- b) das Auffällen des Farbmittels auf die Trägermaterialien.

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von gefärbten Trägerteilchen, umfassend

- a1) das Lösen eines Farbmittels in einem Lösungsmittel,
- a2) die Zugabe der Trägerteilchen zu der in Schritt a1) hergestellten Lösung,
- b) das Auffällen des Farbmittels auf die Trägerteilchen.

Im Verfahren (A) wird entweder ein Farbmittel verwendet, das im alkalischen Medium löslich ist und in Schritt b) durch Zugabe von Säure und/oder Metallsalzen auf das Substrat aufgefällt wird, oder es wird ein Farbmittel verwendet, das im schwach sauren oder neutralen Medium löslich ist und in Schritt b) durch Zugabe von Säure und/oder Metallsalzen auf das Substrat aufgefällt wird.

Bei diesem erfindungsgemäßen Verfahren wird die pH-abhängige Löslichkeit bzw. die unterschiedliche Löslichkeit der Salze der Farbmittel ausgenutzt, wobei durch geeignete funktionelle Gruppen und Modifizierungen eine hohe Affinität mit dem Substrat und gegebenenfalls eine  $\pi$ - $\pi$ -Stabilisierung der abgeschiedenen Farbmittel erreicht wird.

Im allgemeinen wird ein Farbmittel verwendet, das im alkalischen Medium löslich ist und in Schritt c) durch Zugabe von Säure und/oder Ammonium- oder Metallsalzen, wie einem Alkalimetallsalz, einem Erdalkalimetallsalz, einem Aluminiumsalz oder einem Übergangmetallsalz, insbesondere  $\text{NH}_4^+$ ,  $^+\text{NR}^{31}\text{R}^{32}\text{R}^{33}\text{R}^{34}$ , wobei  $\text{R}^{31}$ ,  $\text{R}^{32}$ ,  $\text{R}^{33}$  und  $\text{R}^{34}$  die nachstehend gegebene Bedeutung aufweisen, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Cu, Ni, Cd, Co, Cr, Zn, Al oder Fe, auf das Substrat aufgefällt wird, oder, es wird ein Farbmittel verwendet, das im schwach sauren oder neutralen Medium löslich ist und in Schritt c) durch Zugabe von Säure und/oder Metallsalzen, wie einem Alkalimetallsalz, einem Erdalkalimetallsalz, einem Aluminiumsalz oder einem Übergangmetallsalz, insbesondere  $\text{NH}_4^+$ ,  $^+\text{NR}^{31}\text{R}^{32}\text{R}^{33}\text{R}^{34}$ , wobei  $\text{R}^{31}$ ,  $\text{R}^{32}$ ,  $\text{R}^{33}$  und  $\text{R}^{34}$  die nachstehend gegebene Bedeutung aufweisen, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Cu, Ni, Cd, Co, Cr, Zn, Al oder Fe, auf das Substrat aufgefällt wird. Besonders bevorzugt sind Salze von Calcium und Aluminium.

Beispiele derartiger Farbmittel sind beispielsweise in PCT/EP02/04071 und EP02405083.3 beschrieben.

Das Farbmittel wird im allgemeinen aus Verbindungen der folgenden Formel



y eine ganze Zahl von 1 bis 8 bedeutet,

D für den Rest eines Chromophors der 1-Aminoanthrachinon-, Anthrachinon-, Anthrapyrimidin-, Azo-, Azomethin-, Benzodifuranon-, Chinacridon-, Chinacridonchinon-, Chinophthalon-, Diketopyrrolopyrrol-, Dioxazin, Flavanthron-, Indanthron-, Indigo-, Isoindolin-, Isoindolinon-, Isoviolanthron-, Perinon-, Perylen-, Phthalocyanin-, Pyranthron oder Thioindigoreihe steht,

Kat ein Alkalimetallkation oder ein Ammoniumkation und

E eine beliebige, zur Solubilisierung im Alkalischen geeignete Gruppe bedeutet, oder aus Verbindungen der folgenden Formel



y eine ganze Zahl von 1 bis 8 bedeutet,

D für den Rest eines Chromophors der 1-Aminoanthrachinon-, Anthrachinon-, Anthrapyrimidin-, Azo-, Azomethin-, Benzodifuranon-, Chinacridon-, Chinacridonchinon-, Chinophthalon-, Diketopyrrolopyrrol-, Dioxazin, Flavanthron-, Indanthron-, Indigo-, Isoindolin-, Isoindolinon-, Isoviolanthron-, Perinon-, Perylen-, Phthalocyanin-, Pyranthron oder Thioindigoreihe steht, und

F eine beliebige, zur Solubilisierung im wässrigen Medium geeignete Gruppe, wie beispielsweise  $-SO_3M$  oder  $-COOM$  ist, wobei M ein Kation oder H bedeutet.

Farbmittel der Formel II bzw. II' sind gegenüber solchen der Formel III bevorzugt.

E wird im allgemeinen aus einem Wasserstoffatom, einem verzweigten oder geradkettigen  $C_{1-8}$ -Alkyl-,  $C_{2-6}$ -Alkenyl-,  $C_{2-8}$ -Alkyl-, Aryl-, N-, O- oder S-haltigen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring,  $C_{1-6}$ -Alkyl-Arylen-, Aryl- $C_{1-6}$ -Alkyl- oder Aryl-L-Arylenrest bedeuten, die mit einer oder mehreren Gruppen  $-OH$ ,  $-OKat$ ,  $-SH$ ,  $SKat$ ,  $-OR^1$ ,  $-SR^2$ ,  $-C(O)OR^3$ ,  $-C(O)OKat$ ,  $-NO_2$ ,  $-C(O)R^4$  bzw.  $-NR^5R^6$  substituiert sein können, wobei der  $C_{1-6}$ -Alkylrest gegebenenfalls ein oder mehrmals durch  $-O-$  oder  $-S-$  unterbrochen sein kann,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  unabhängig voneinander einen  $C_{1-6}$ -Alkylrest,  $C_{7-12}$ -Alkylrest oder  $C_{6-12}$ -Arylrest bedeuten und  $R^5$  und  $R^6$  zusätzlich ein Wasserstoffatom sein können und  $R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, einen  $C_{1-6}$ -Alkylrest, einen  $C_{1-4}$ -Alkoxy- $C_{1-4}$ -



alkylrest, einen C<sub>6-12</sub>-Arylrest, einen C<sub>7-12</sub>-Aralkylrest, einen Rest -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH bedeuten, wobei o eine ganze Zahl von 2 bis 6 bedeutet.

In den Gruppen E können die Reste folgende Bedeutungen aufweisen:

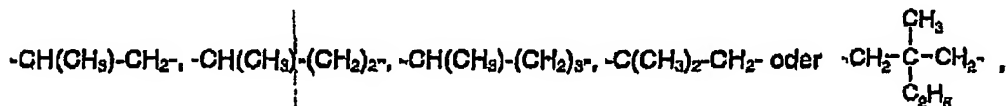
Alkyl oder Alkylen kann geradkettig oder verzweigt sein.

C<sub>1-8</sub>-Alkyl ist zum Beispiel Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2,2-Dimethylpropyl, Hexyl, Heptyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, 2-Ethylhexyl oder Octyl, die gegebenenfalls mit -OI, -OKat, -SH, SKat, -OR<sup>1</sup>, -SR<sup>2</sup>, -C(O)OR<sup>3</sup>, -C(O)R<sup>4</sup> oder -NR<sup>5</sup>R<sup>6</sup> substituiert sein können, wobei R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> die vorstehend gegebene Bedeutung haben.

Beispiele für  $C_{2-6}$ -Alkenyl, das auch zwei Doppelbindungen gegebenenfalls isoliert oder konjugiert aufweisen kann, sind Vinyl, Allyl, 2-Propen-2-yl, 2-Buten-1-yl, 3-Buten-1-yl, 1,3-Butadien-2-yl, 2-Penten-1-yl, 3-Penten-2-yl, 2-Methyl-1-buten-3-yl, 2-Methyl-3-buten-2-yl, 3-Methyl-2-buten-1-yl oder 1,4-Pentadien-3-yl, die gegebenenfalls mit -OH, -OKat, -SH, SKat, -OR<sup>1</sup>, -SR<sup>2</sup>, -C(O)OR<sup>3</sup>, -C(O)R<sup>4</sup> oder -NR<sup>5</sup>R<sup>6</sup> substituiert sein können, wobei R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> die vorstehend gegebene Bedeutung haben.

Bevorzugt sind insbesondere lineare C<sub>1-5</sub>-Alkyl- bzw. C<sub>2-6</sub>-Alkenylreste, deren Ende mit einer Gruppe -OH, -OKat, -SH, SKat, -OR<sup>1</sup>, -SR<sup>2</sup>, -C(O)OR<sup>3</sup>, -C(O)R<sup>4</sup> oder -NR<sup>5</sup>R<sup>6</sup> substituiert ist. C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, das ein- oder mehrmals durch -O- oder -S- unterbrochen ist, ist beispielsweise 1, 2 oder 3 mal durch -O- bzw. -S- unterbrochen. Es ergeben sich z.B. Struktureinheiten, wie - (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>y</sub>-CH<sub>3</sub>, mit y = 1-3, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> oder -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, die gegebenenfalls mit -OH, -OKat, -SH, SKat, -OR<sup>1</sup>, -SR<sup>2</sup>, -C(O)OR<sup>3</sup>, -C(O)R<sup>4</sup> oder -NR<sup>5</sup>R<sup>6</sup> substituiert sein können. Beispiele für C<sub>2-6</sub>-Alkyl- sind Ethinyl, 1-Propin-1-yl, 2-Butin-1-yl, 3-Butin-1-yl, 2-Pentin-1-yl oder 3-Pentin-2-yl.

**C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylen** ist lineares oder verzweigtes Alkylen wie z.B. Methylen, Ethylen, Propylen, Isopropylen, n-Butylen, sec-Butylen, iso-Butylen, tert-Butylen, Pentylen, Hexylen, Heptylen.



wobei Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen bevorzugt sind.

Handelt es sich um einen mit -O- oder -S- unterbrochenen Alkylrest ergeben sich beispielsweise Struktureinheiten wie  $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ,  $-\text{CH}_2\text{SCH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2-$  oder  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ .

Beispiele für einen C<sub>1-6</sub>-Alkoxyrest, der linear oder verzweigt sein kann, sind Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, sec.-Butoxy, Isobutoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, 2-Pentoxy,

3-Pentoxy, 2,2-Dimethylpropoxy, n-Hexoxy, n-Heptoxy, n-Octoxy, 1,1,3,3-Tetramethylbutoxy oder 2-Ethylhexoxy.

Gemäss der vorliegenden Erfindung wird unter Aryl insbesondere ein Arylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen verstanden, wobei Beispiele Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl sind, die ein, zwei oder dreifach mit linearem oder verzweigtem  $C_{1-4}$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl oder t-Butyl, mit linearem oder verzweigtem  $C_{1-4}$ -Alkoxy, wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy oder t-Butoxy, mit linearem oder verzweigtem  $C_{1-4}$ -Alkylthio, wie Methylthio, Ethylthio, n-Propylthio, i-Propylthio, n-Butylthio, i-Butylthio, s-Butylthio oder t-Butylthio,  $-NO_2$ ,  $-CO_2H$ ,  $-COOKat$ ,  $-OH$ ,  $-SH$ ,  $-OKat$ ,  $-SKat$  oder einer Gruppe  $(CH_2)_e-E^1$ , wobei e eine ganze Zahl von 1 bis 6, insbesondere 2 und 3, bedeutet und  $E^1$  ein Wasserstoffatom, eine Gruppe  $-OH$ ,  $-OKat$ ,  $-SH$ ,  $-SKat$ ,  $-OR^1$ ,  $-SR^2$ ,  $-C(O)OR^3$ ,  $-C(O)R^4$  oder  $-NR^5R^6$  ist, wobei  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander einen  $C_{1-4}$ -Alkylrest, insbesondere Methyl oder Ethyl, bedeuten und  $R^5$  und  $R^6$  einen Rest  $-(CH_2)_oOH$  bedeuten, wobei o eine ganze Zahl von 2 bis 6, insbesondere 2 und 3 bedeutet und Kat ein Alkalimetallkation, insbesondere ein Natrium- oder Kaliumkation, unsubstituiertes Ammonium oder ein Ammoniumkation bedeutet.

Bevorzugt sind Phenylgruppen, die mit ein, zwei oder drei Gruppen, substituiert sein können, die aus  $-NO_2$ ,  $-CO_2H$ ,  $-COOKat$ ,  $-OH$ , Methoxy,  $(CH_2)_2OH$ ,  $-OKat$ ,  $(CH_2)_2OKat$  ausgewählt sind.

Beispiele für einen  $C_{7-12}$ -Alkylrest, der gegebenenfalls substituiert sein kann, sind Benzyl, 2-Benzyl-2-propyl,  $\beta$ -Phenyl-ethyl,  $\alpha,\alpha$ -Dimethylbenzyl oder  $\omega$ -Phenyl-butyl.

Ein O-, S- oder N-haltiger, 5- oder 6-gliedriger heterocyclischer Ring ist z.B. Pyrrolyl, Oxnyl, Dioxinyl, 2-Thienyl, 2-Furyl, 1-Pyrazolyl, 2-Pyridyl, 2-Thiazolyl, 2-Oxazolyl, 2-Imidazolyl, Isothiazolyl, Triazolyl oder ein beliebiges sonstiges, aus Thiophen-, Furan-, Pyridin, Thiazol, Oxazol, Imidazol, Isothiazol, Thiadiazol, Triazol, Pyridin- und Benzolringen bestehendes, unsubstituiertes oder mit 1 bis 6 Ethyl, Methyl, Ethylen und/oder Methylen substituiertes Ringsystem.

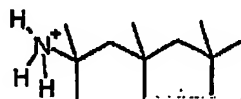
B und B' können innerhalb eines Chromophors A bzw. A' verschiedene Substituentenbedeutungen haben.

Als Kation Kat sind allgemein Reste geeignet, die mit den Sulfonamiden wasserlösliche Salze bilden können. Dies sind beispielsweise Erdalkalimetallkationen, wie Strontium- oder Calciumkationen, Alkalimetallkationen, insbesondere Lithium-, Natrium- und Kaliumkationen, und quarternäre Ammoniumkationen, insbesondere unsubstituiertes Ammonium und Ammoniumkationen der Formel  $NR^{31}R^{32}R^{33}R^{34}$ , wobei  $R^{31}$ ,  $R^{32}$ ,  $R^{33}$  und  $R^{34}$  unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, einen geradkettigen oder verzweigten  $C_{1-16}$ -Alkylrest, der

gegebenenfalls mit ein oder mehreren  $C_{1-4}$ -Alkoxyresten substituiert sein kann, einen geradkettigen oder verzweigten  $C_{2-16}$ -Alkenylrest, einen Hydroxy- $C_{1-6}$ -Alkylrest, insbesondere einen Hydroxy- $C_{1-4}$ -Alkylrest, oder einen gegebenenfalls mit ein oder mehreren  $C_{1-4}$ -Alkylresten,  $C_{1-4}$ -Alkoxyresten oder Hydroxygruppen substituierten  $C_{6-12}$ -Arylrest, insbesondere eine mit einer Hydroxygruppe substituierte Phenylgruppe, oder einen  $C_{7-12}$ -Aralkylrest, wie Phenyl- $C_{1-4}$ -Alkyl, bedeuten, wobei mindestens einer der Reste  $R^{31}$ ,  $R^{32}$ ,  $R^{33}$  und  $R^{34}$  verschieden von einem Wasserstoffatom ist, oder zwei der Reste  $R^{31}$ ,  $R^{32}$ ,  $R^{33}$  und  $R^{34}$  zusammen mit dem Stickstoffatom an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, der zusätzliche Heteroatome, wie z. B. S, N oder O, enthalten kann.

Beispiele von besonders bevorzugten Ammoniumkationen sind:

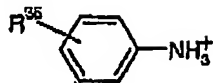
- unsubstituiertes Ammonium,
- Mono-, Di-, Tri- oder Tetra- $C_{1-4}$ -alkylammonium, wie Methylammonium, Ethylammonium, 3-Propylammonium, Isopropylammonium, Butylammonium, sec-Butylammonium, Isobutylammonium, 1,2-Dimethylpropylammonium oder 2-Ethylhexylammonium, Dimethylammonium, Diethylammonium, Dipropylammonium, Diisopropylammonium, Dibutylammonium, Diisobutylammonium, Di-sec-butylammonium, Di-2-ethylhexylammonium, N-Methyl-n-butylammonium oder N-Ethyl-n-butylammonium, Trimethyl-, Triethylammonium, Tripropylammonium, Tributylammonium, N,N-Dimethylethylammonium, N,N-Dimethylisopropylammonium, N,N-Dimethylbenzylammonium oder  $(CH_3)_2((CH_3O)_2CHCH_2)N^+H$ .



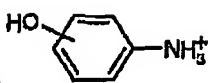
(idealisierte

- Mono-, Di- Tri- oder Tetra- $C_{2-16}$ -alkylammonium, wie Darstellung des Ammoniumkations von Primene 81R®),
- $C_{1-4}$ -Alkoxy- $C_{1-4}$ -alkylammonium, wie 2-Methoxyethylammonium, Bis(2-methoxyethyl)ammonium, 3-Methoxypropylammonium oder Ethoxypropylammonium,
- Mono-, Di- oder Tri-(hydroxy- $C_{1-4}$ -alkyl)ammonium, wie Mono-, Di- oder Triethanolammonium, Mono-, Di- oder Triisopropanolammonium, N-Methyl- oder N,N-Dimethylethanolammonium, -propanolammonium oder Isopropanolammonium, N-Methyldiethanolammonium, -dipropanolammonium oder -diisopropylammonium, N-Ethyldiethanolammonium, -dipropanolammonium oder -diisopropylammonium, N-Propyldiethanolammonium, -dipropanolammonium oder -diisopropylammonium,
- N-(2-Hydroxyethyl)pyrrolidinium, N-(2- oder 3-Hydroxypropyl)pyrrolidinium, N-(2-Hydroxyethyl)piperidinium, N-(2- oder 3-Hydroxypropyl)piperidinium, N-(2-Hydroxyethyl)morpholinium, N-(2- oder 3-Hydroxypropyl)morpholinium oder N-(2-Hydroxyethyl)piperazinium),

und



, insbesondere



, wie 2-, 3- oder 4-

Hydroxyphenylammonium, wobei  $R^{35}$  eine Hydroxygruppe, eine  $C_{1-8}$ -Alkoxygruppe, eine Carbonsäuregruppe oder  $-COOR^{36}$  bedeutet, wobei  $R^{36}$  eine  $C_{1-8}$ -Alkylgruppe,  $C_{6-12}$ -Arylgruppe



oder  $C_{7-12}$ -Aralkylgruppe bedeutet. Ammoniumkationen der Formel  
zu einer Erhöhung der Lichtechtheit beitragen.

können

Ebenfalls geeignet sind Polyammoniumsalze, insbesondere Diammoniumverbindungen.

Bevorzugte Diammoniumverbindungen leiten sich von den folgenden Aminen ab: 1,2-

Diaminoethan, 1,2-Diamino-1-methylethan, 1,2-Diamino-1,2-dimethylethan, 1,2-Diamino-1,1-

dimethylethan, 1,2-Diaminopropan, 1,3-Diaminopropan, 1,3-Diamino-2-hydroxypropan, N-

Methyl-1,2-diaminoethan, 1,4-Diazacyclohexan, 1,2-Diamino-1,1-dimethylethan, 2,3-

Diaminobutan, 1,4-Diaminobutan, N-Hydroxyethyl-1,2-diaminoethan, 1-Ethyl-1,3-

diaminopropan, 2,2-Dimethyl-1,3-diaminopropan, 1,5-Diaminopentan, 2-Methyl-1,5-

diaminopentan, 2,3-Diamino-2,3-dimethylbutan, N-2-Aminoethylmorpholin, 1,6-Diaminohexan,

1,6-Diamino-2,2,4-trimethylhexan, N,N-Dihydroxyethyl-1,2-diaminoethan, N,N-Dimethyl-1,2-

diaminoethan, 4,9-Dioxa-11,12-diaminododecan, 1,2-Diaminocyclohexan, 1,3-Diamino-4-

methylcyclohexan, 1,2-Diaminocyclohexan, 1-Amino-2-aminoethyl-2-methyl-4,4-

dimethylcyclohexan, 1,3-Diaminomethylcyclohexan, N-2-Aminoethylpiperazin, 1,1-Di(4-

aminocyclohexyl)methan, 1,1-Di(4-aminophenyl)methan, N,N'-Di-isopropyl-p-phenyldiamin,

N,N'-Di-sec-butyl-p-phenyldiamin, N,N'-Bis(1,4-dimethyl-pentyl)-p-phenyldiamin, N,N'-

Bis(1-ethyl-3-methyl-pentyl)-p-phenyldiamin, N,N'-Bis(1-methyl-heptyl)-p-phenyldiamin,

N,N'-Dicyclohexyl-p-phenyldiamin, N,N'-Diphenyl-p-phenyldiamin, N,N'-Di-(2-naphthyl)-p-

phenyldiamin, N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenyldiamin, N-(1,3-Dimethyl-butyl)-N'-phenyl-p-

phenyldiamin, N-(1-Methyl-heptyl)-N'-phenyl-p-phenyldiamin, N-Cyclohexyl-N'-phenyl-p-

phenyldiamin und N,N'-Dimethyl-N,N'-di-sec-butyl-p-phenyldiamin.

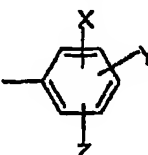
In den Gruppen  $-OR^1$ ,  $-SR^2$ ,  $-C(O)OR^3$  und  $-C(O)R^4$  können  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  unter anderem folgende Bedeutungen aufweisen:

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  in der Bedeutung  $C_{1-4}$ -Alkyl stehen z.B. für Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl oder t-Butyl, bevorzugt Methyl und Ethyl, bzw. in der Bedeutung  $C_{6-12}$ -Aryl für Phenyl, Biphenyl oder Naphthyl, bevorzugt Phenyl.

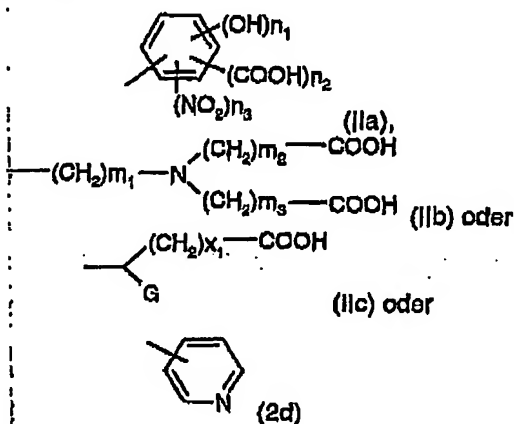
In der Gruppe  $-NR^5R^6$  bedeuten  $R^5$  und  $R^6$  neben einem Wasserstoffatom einen  $C_{1-4}$ -Alkylrest, z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl oder t-Butyl, bevorzugt Methyl

und Ethyl, oder einen Rest  $-(CH_2)_oOH$ , wobei  $o$  eine ganze Zahl von 1 bis 6, insbesondere 2 oder 3, bedeutet und das Stickstoffatom bevorzugt symmetrisch substituiert ist.

Am stärksten bevorzugt wird E aus den folgenden Gruppen ausgewählt:

einem Wasserstoffatom,  $-(CH_2)_e-E$  oder , wobei  $e$  eine ganze Zahl von 1 bis 6,

insbesondere 2 und 3, bedeutet, E ein Wasserstoffatom, eine Gruppe  $-OH$ ,  $-OKat$ ,  $-SH$ ,  $-SKat$ ,  $-OR^1$ ,  $-SR^2$ ,  $-NR^3R^4$  oder  $-C(O)OR^5$  ist, und X, Y und Z unabhängig voneinander aus einem Wasserstoffatom, einer Gruppe  $-OH$ ,  $-OKat$ ,  $-SH$ ,  $-SKat$ ,  $-OR^1$ ,  $-SR^2$ ,  $-NR^3R^4$  oder  $-C(O)OR^5$  ausgewählt werden, wobei  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander einen  $C_{1-4}$ -Alkylrest, insbesondere Methyl oder Ethyl, bedeuten und  $R^4$  und  $R^5$  einen Rest  $-(CH_2)_oOH$  bedeuten, wobei  $o$  eine ganze Zahl von 2 bis 6 bedeutet, und Kat ein Natrium- oder Kaliumkation oder unsubstituiertes Ammonium oder ein vorstehend als bevorzugt beschriebenes Ammoniumkation bedeutet, oder Gruppen der folgenden Formeln



ausgewählt wird, wobei

$n_1$  und  $n_2$  unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 bedeuten, wobei mindestens eine Gruppe  $-OH$  oder  $COOH$  vorhanden ist,  $n_3$  0 oder 1 bedeutet,

$m_1$  eine ganze Zahl von 1 bis 8 bedeutet,

$m_2$  und  $m_3$  unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 1 bis 8 bedeuten,

G eine Gruppe  $-NH_2$ ,  $-OH$ ,  $-COOH$  und  $-SO_3H$  und

$x_1$  eine ganze Zahl von 0 bis 8 bedeutet.

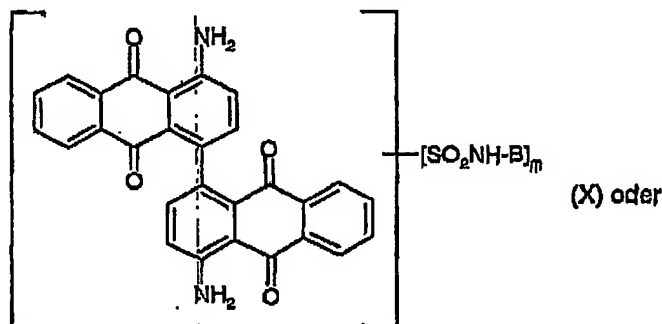
A den Rest bekannter Chromophore mit der Grundstruktur  $A(H)_{m+n}$  bedeutet. Beispiele derartiger Chromophore sind beispielsweise in W. Herbst, K. Hunger, Industrielle Organische

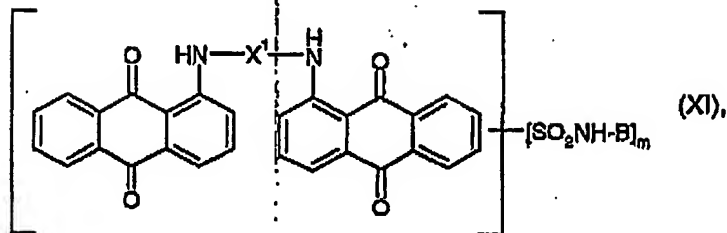
Pigmente, 2, vollständig überarbeitete Auflage, VCH 1995 beschrieben. Grundsätzlich eignen sich alle Chromophore, deren Grundstruktur mit einer oder mehreren Sulfonamidgruppen modifiziert werden kann. Das Chromophor wird gewöhnlich aus der 1-Aminoanthrachinon-, Anthrachinon-, Anthrapyrimidin-, Azo-, Azomethin-, Benzodifuranon-, Chinacridon-, Chinacridonchinon-, Chinophthalon-, Diketopyrrolopyrrol-, Dioxazin, Flavanthron-, Indanthron-, Indigo-, Isoindolin-, Isoindolinon-, Isoviolanthron-, Perlion-, Perylen-, Phthalocyanin-, Pyranthron oder Thioindigoreihe ausgewählt.

Beispiele von Pigmenten (sowie substituierten Derivaten davon), die als Startverbindung für die erfindungsgemässen Sulfonamidsalze dienen können und unter die vorstehend genannten Pigmentklassen fallen, sind in W. Herbst, K. Hunger, Industrielle Organische Pigmente, 2, vollständig überarbeitete Auflage, VCH 1995 beschrieben: 1-Aminoanthrachinon-Pigmente: S. 503-511; Anthrachinon-Pigmente: S. 504-506, 513-521 und 521-530; Anthrapyrimidin: S. 513-415; Azo-Pigmente: S. 219-324 und 380-398; Azomethin-Pigmente: S. 402 - 411; Chinacridon-Pigmente: S. 462-481; Chinacridonchinon-Pigmente: S. 467-468; Chinophthalon-Pigmente: S. 567-570; Diketopyrrolopyrrol-Pigmente: S. 570-574; Dioxazin-Pigmente: S. 531-538; Flavanthron-Pigmente: S. 517-519, 521; Indanthron-Pigmente: S. 515-517; Isoindolin-Pigmente: S. 413-429; Isoindolinon-Pigmente: S. 413-429; Isoviolanthron-Pigmente: S. 528-530; Perlion-Pigmente: S. 482-492; Perylen-Pigmente: S. 482-496; Phthalocyanin-Pigmente: S. 431-460; Pyranthron-Pigmente: S. 522-526; Thioindigo-Pigmente (Indigo-Pigmente): S. 497-500, wobei auch Gemische derartiger Pigmente, feste Lösungen eingeschlossen, verwendet werden können.

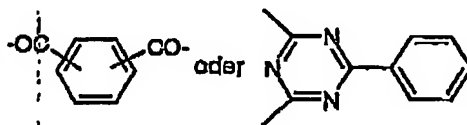
Unter den Farbmitteln der Formel II sind folgende bevorzugt, wobei E die vorstehend gegebene Bedeutung hat:

- 1-Aminoanthrachinon- bzw. Anthrachinone der Formel





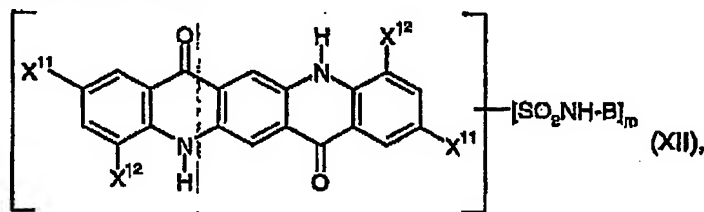
wobei X¹ eine Gruppe



bedeutet und m einen Wert

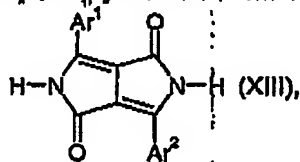
von 1 bis 4, vorzugsweise 2 bis 3 bedeutet;

- Chinacridone der Formel

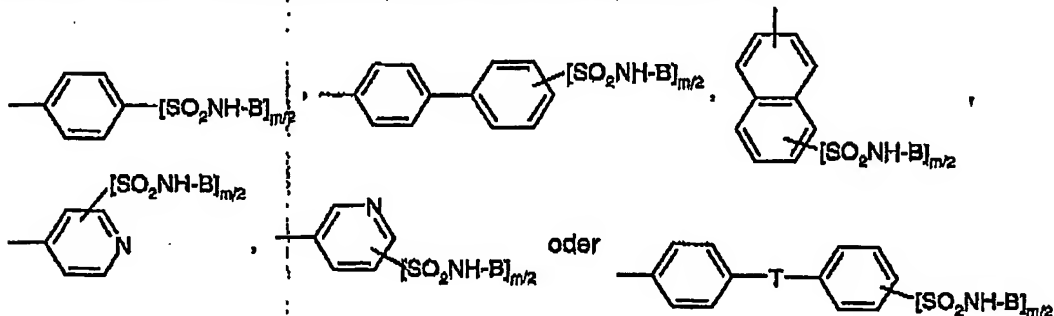


worin X¹¹ und X¹² unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₂₄Alkyl, C₁-C₆Alkoxy oder Phenyl sind und m einen Wert von 1 bis 4, insbesondere 2 bis 3, bedeutet;

- Pyrrolo[3,4-c]pyrrole der Formel

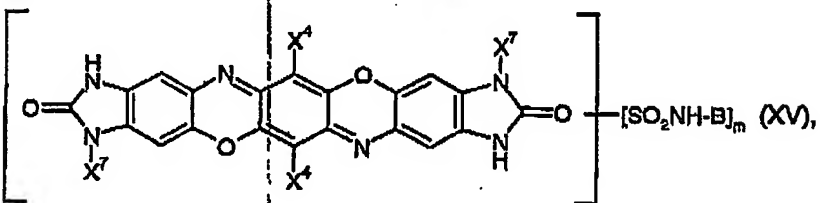
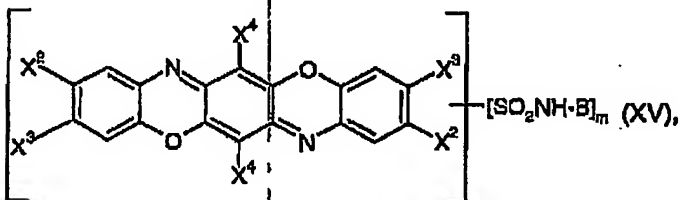
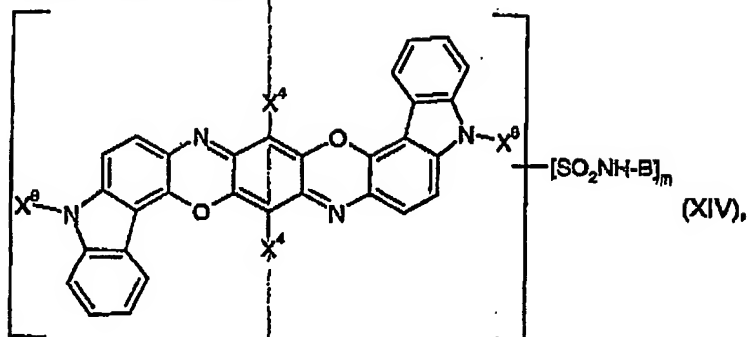


worin Ar¹ und Ar² unabhängig voneinander für eine Gruppe der Formel

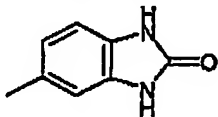


stehen, worin T -CH₂-, -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -CH=N-, -N=N-, -O-, -S-, -SO-, -SO₂- oder -NX¹³- ist, wobei X¹³ Wasserstoff oder C₁-6-Alkyl, insbesondere Methyl oder Ethyl bedeutet, und m einen Wert von 1 bis 4, insbesondere 2 bis 3, bedeutet;

- Dioxazine der Formel



wobei  $X^2$  einen  $C_{1-4}$ -Alkoxyrest, insbesondere Ethoxy bedeutet,  $X^3$  eine  $C_{1-4}$ -Acylamino-, insbesondere Acetylamino, oder Benzoylamino-Gruppe bedeutet und  $X^4$  ein Chloratom oder ein Rest  $NHC(O)CH_3$  ist,  $X^5$  ein Wasserstoffatom, einen  $C_{1-6}$ -Alkylrest, eine substituierte oder unsubstituierte Phenyl-, Benzyl-, Benzanilid- oder Naphthylgruppe, einen  $C_{6-7}$ -Cycloalkylrest



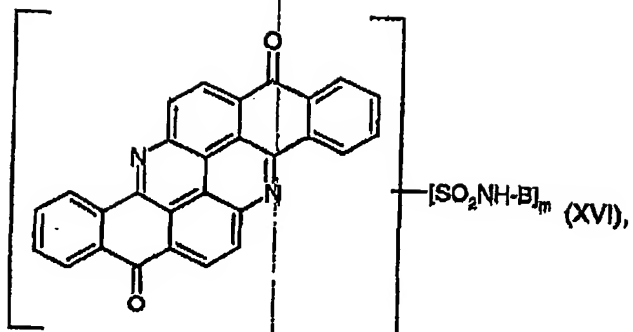
oder einen Rest der Formel

bedeutet,  $X^8$  ein Wasserstoffatom oder einen

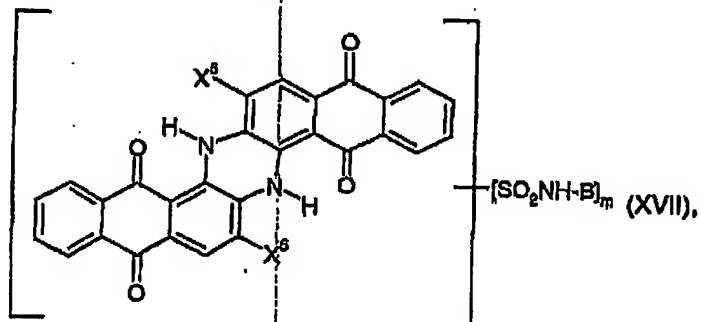
$C_{1-4}$ -Alkylrest bedeutet und  $m$  ein Wert von 1 bis 4 ist;

- Flavanthrone der Formel

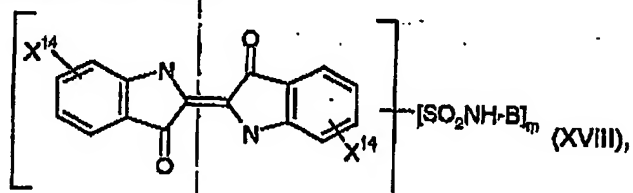




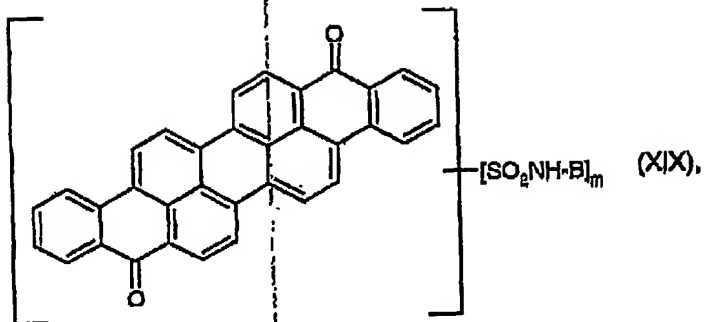
wobei m ein Wert von 1 bis 4, bevorzugt 2 bis 3 ist;  
- Indanthrone der Formel



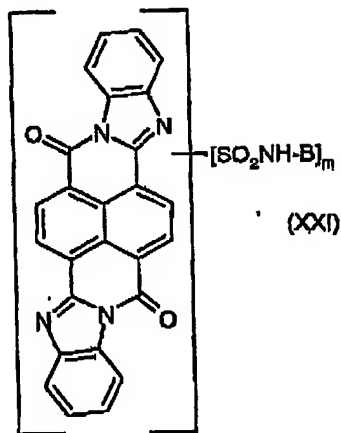
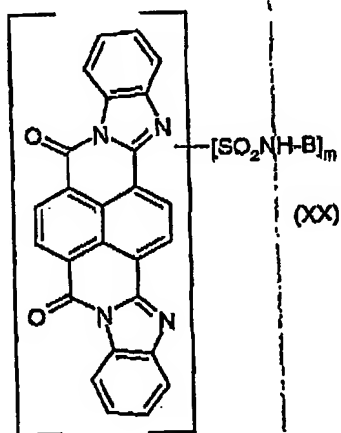
wobei X<sup>5</sup> ein Wasserstoff- oder Chloratom bedeutet und m einen Wert von 1 bis 4, bevorzugt 2 bis 3 bedeutet;  
- Indolderivate der Formel



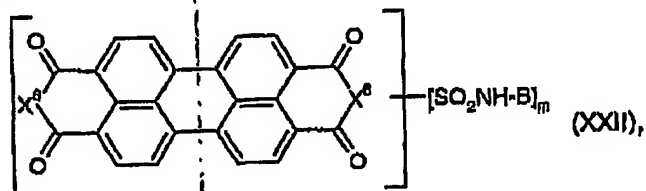
worin X<sup>14</sup> Wasserstoff, CN, C<sub>1-8</sub>-Alkyl, C<sub>1-8</sub>-Alkoxy oder Halogen bedeutet und m ein Wert von 1 bis 3 ist;  
- Isoviolanthrone der Formel:



wobei m ein Wert von 1 bis 4 ist;  
- Perinon-Pigmente der Formel

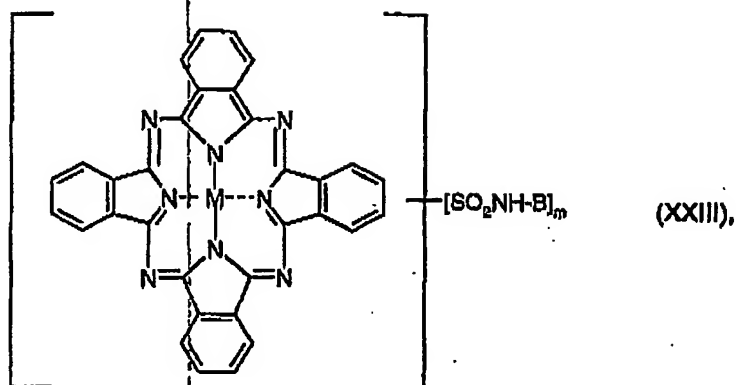


wobei m ein Wert von 1 bis 4 ist;  
- Perylene der Formel

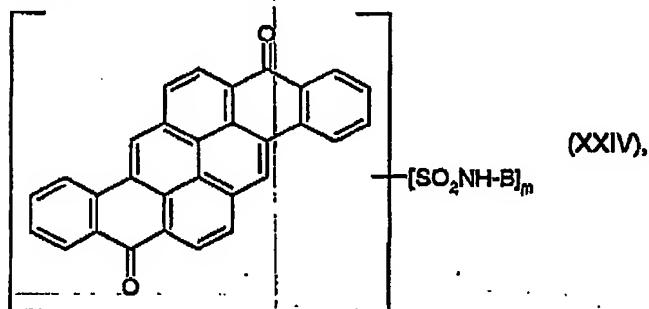


in der  $X^a$  O oder  $NX^{15}$  bedeutet, wobei  $X^{15}$  H,  $CH_3$  oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder  $C_{7-11}$ -Alkyl, wie Benzyl oder 2-Phenylethyl, bedeutet und m ein Wert von 1 bis 4, insbesondere 2 bis 3 ist, wobei der Phenylring durch Methyl, Methoxy, Ethoxy oder -N=N-Ph substituiert sein kann;

- Phthalocyanine der Formel

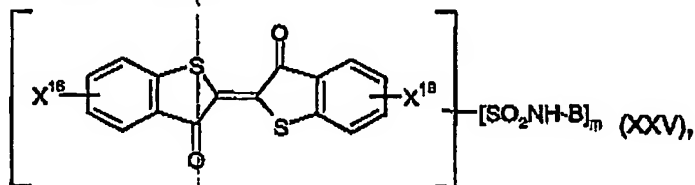


worin M  $H_2$ , ein zweiwertiges Metall, das aus der Gruppe Cu(II), Zn(II), Fe(II), Ni(II), Ru(II), Rh(II), Pd(II), Pt(II), Mn(II), Mg(II), Be(II), Ca(II), Ba(II), Cd(II), Hg(II), Sn(II), Co(II) und Pb(II), ausgewählt wird, oder ein zweiwertiges Oxometall bedeutet, das aus der Gruppe V(O), Mn(O) und TiO ausgewählt wird, und m einen Wert von 2 bis 6, insbesondere 3 bis 5 bedeutet;  
 - Pyranthrone der Formel



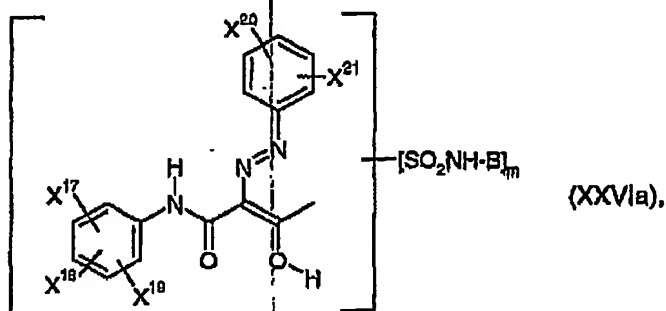
und durch Brom, Chlor oder durch Brom und Chlor halogenierte Abkömmlinge des Grundgerüsts, beispielsweise das 2,10-Dichlor, 4,6- und 6,14-Dibromderivat, wobei m einen Wert von 2 bis 4 bedeutet,

- Thioindigoderivate der Formel



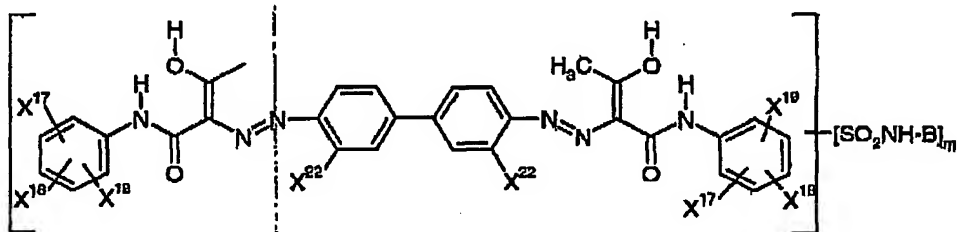
worin  $X^{18}$  Wasserstoff, CN,  $C_{1-6}$ -Alkyl, insbesondere Methyl,  $C_{1-6}$ -Alkoxy, insbesondere Methoxy, oder Halogen, insbesondere Chlor, bedeutet und m einen Wert von 1 bis 3, bedeutet,

- Monoazogelb- und orangepigmente der Formel



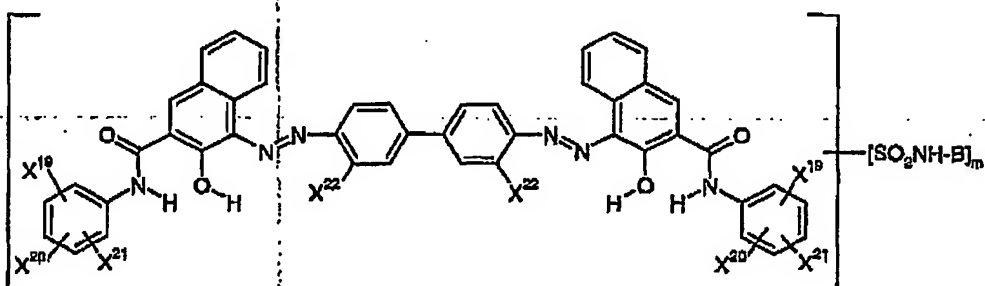
worin m einen Wert von 1 bis 4 bedeutet,

- Diarylgelbpigmente der Formel



worin m einen Wert von 2 bis 4 bedeutet,

- Naphthal AS Pigmente der Formel

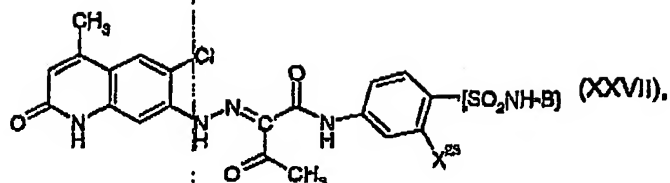


worin m einen Wert von 2 bis 6 bedeutet,

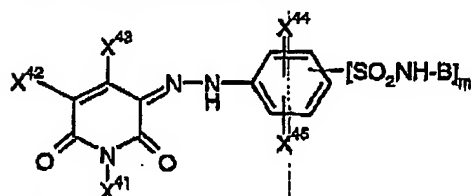
$X^{17}$  bis  $X^{21}$  unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom,  $C_{1-6}$ -Alkyl,  $C_{1-6}$ -Alkoxy, eine Nitrogruppe oder eine Acetylgruppe bedeuten,

$X^{22}$  ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom,  $C_{1-6}$ -Alkyl oder  $C_{1-5}$ -Alkoxy bedeutet,

- Monoazochinolon-Pigmente der Formel



wobei  $X^{23}$  für Wasserstoff, Halogen,  $C_{1-4}$ -Alkyl,  $C_{1-4}$ -Alkoxy-carbonyl,  $C_{1-4}$ -Alkyl-carbonyl,  $C_{1-4}$ -Alkanoylamino steht (Herstellung WO2/34839 beschrieben), und  
- Azo-Pigmente der Formel



(XXVIII), wobei

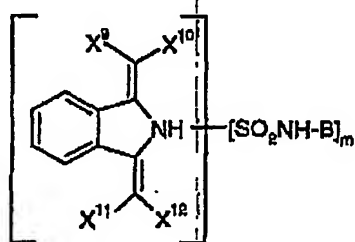
$X^{41}$  ein Wasserstoffatom, einen  $C_{1-4}$ -Alkylrest, wie Methyl oder Ethyl, oder Perfluor- $C_{1-4}$ -alkylrest, wie Trifluormethyl, einen Hydroxy- $C_{1-4}$ -alkylrest oder einen ein- oder mehrmals durch -O- unterbrochenen  $C_{1-8}$ -Alkylrest, wie  $CH_2CH_2CH_2-O-CH(CH_3)_2$ , einen  $C_{6-10}$ -Arylrest, wie Phenyl, oder  $C_{7-12}$ -Aralkylrest, wie Benzyl, bedeutet,

$X^{42}$  ein Wasserstoffatom, eine Cyano- oder Carbonamidgruppe bedeutet,

$X^{43}$  ein Wasserstoffatom, eine Carbonsäuregruppe oder ein Salz davon oder einen  $C_{1-4}$ -Alkylrest bedeutet,

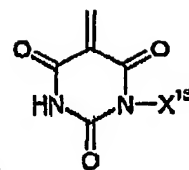
$X^{44}$  und  $X^{45}$  einen  $C_{1-4}$ -Alkylrest, wie Methyl oder Ethyl, einen Perfluor- $C_{1-4}$ -alkylrest, wie Trifluormethyl, einen  $C_{1-4}$ -Alkoxyrest, wie Methoxy oder Ethoxy, eine Nitrogruppe, ein Halogenatom, wie Chlor,  $COOX^{46}$ , wobei  $X^{46}$  einen  $C_{1-4}$ -Alkylrest, einen gegebenenfalls, beispielsweise mit ein oder 2 Chloratomen substituierten  $C_{6-10}$ -Arylrest, wie Phenyl oder 1,4-Dichlorphenyl, oder  $C_{7-12}$ -Aralkylrest, wie Benzyl, bedeutet,  $CONHX^{47}$ , wobei  $X^{47}$  einen  $C_{1-4}$ -Alkylrest, einen  $C_{6-10}$ -Arylrest, wie Phenyl, oder  $C_{7-12}$ -Aralkylrest, wie Benzyl, bedeutet und m einen Wert von 1 bis 2 bedeutet,

- Isoindolin-Pigmente der Formel



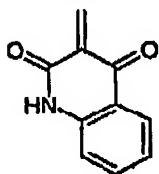
(XXIX), wobei

$X^9$ ,  $X^{10}$ ,  $X^{11}$  und  $X^{12}$  CN,  $CONH-C_{1-8}$ -Alkyl oder  $CONH-C_{6-10}$ -Aryl bedeuten oder  $X^9$  und  $X^{10}$



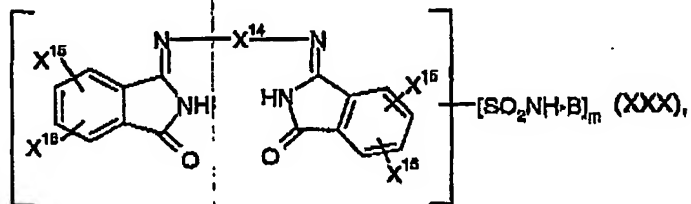
und/oder  $X^{11}$  und  $X^{12}$  jeweils Glieder eines heterocyclischen Ringes, wie

oder

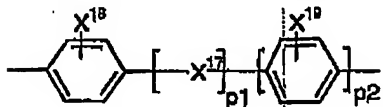


, sind, wobei  $X^{13}$  ein Wasserstoffatom oder ein  $C_{6-10}$ -Arylrest ist, und m einen Wert von 1 bis 4 bedeutet,

- Isoindoline der Formel



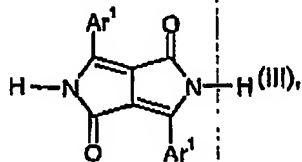
wobei  $X^{14}$  der Rest eines aromatischen oder heteroaromatischen Diamins ist, wie



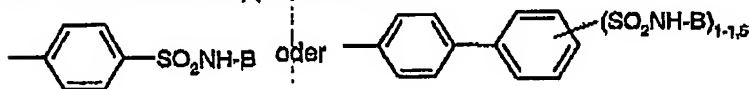
, wobei  $p_1$  und  $p_2$  0 oder 1 bedeuten,  $X^{18}$  und  $X^{19}$  ein Wasserstoffatom, einen  $C_{1-4}$ -Alkylrest, einen  $C_{1-4}$ -Alkoxyrest oder ein Chloratom bedeuten,  $X^{17}$  eine Gruppe  $-CH_2-$ ,  $-CH=CH-$  oder  $-N=N-$  bedeutet,  $X^{15}$  und  $X^{16}$  ein Wasserstoffatom, einen  $C_{1-4}$ -Alkylrest, einen  $C_{1-4}$ -Alkoxyrest, eine Nitrogruppe oder ein Chloratom bedeuten und m einen Wert von 1 bis 3 bedeutet, bzw, deren Salze.

Bevorzugte Farbmittel sind:

- Pyrrolo[3,4-c]pyrrole der Formel

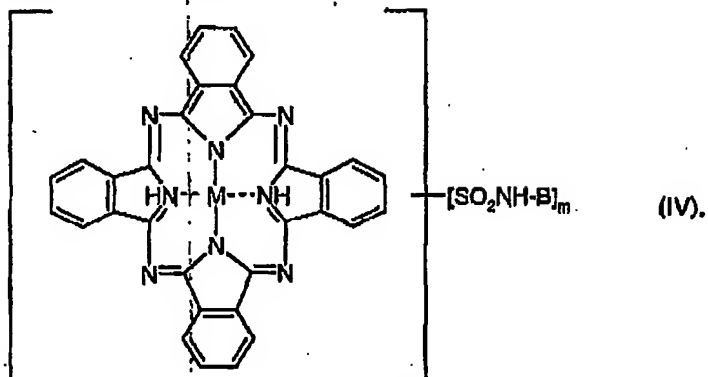


warin  $Ar^1$  für eine Gruppe der Formel



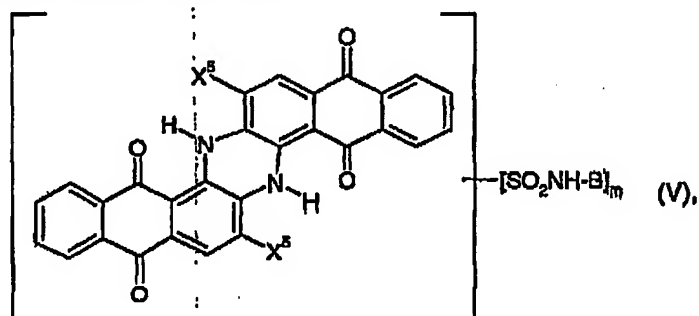
steht,

- Phthalocyanine der Formel



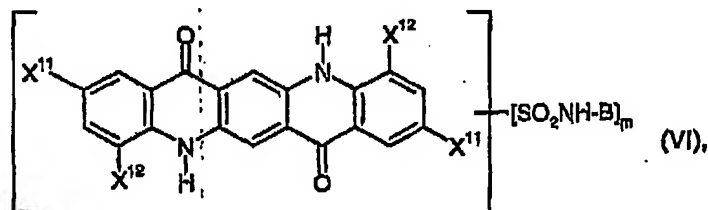
worin M Cu(II) oder Zn(II) bedeutet, m einen Wert von 3 bis 5 bedeutet,

- Indanthron-Derivate der Formel



wobei X<sup>5</sup> ein Wasserstoff- oder Chloratom bedeutet und m einen Wert von 2 bis 4 bedeutet,  
und

- Chinacridone der Formel



worin X<sup>11</sup> und X<sup>12</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Chloratom oder eine Methylgruppe sind, m einen Wert von 1 bis 4 bedeutet und

B eine der vorstehend für E als bevorzugt genannten Gruppen bedeutet, bzw. deren Salze.

Die Farbmittel der Formel II leiten sich insbesondere von C. I. Pigment Yellow 138, 139, 185, C.I. Pigment Brown 38, C.I. Pigment Orange 66, 69, C.I. Pigment Red 260; C. I. Pigment Red 123, 149, 178, 179, 190, 224, C.I. Pigment Violet 29, C.I. Pigment Black 31, 32; C.I. Pigment Blue 15:6; C.I. Pigment Violett 19, C.I. Pigment Red 122, 192, 202, 207 und 209; C.I. Pigment Red 254, C.I. Pigment Red 255, C.I. Pigment Red 264, C.I. Pigment Red 272, C.I. Pigment Orange 71, C.I. Pigment Orange 73; C.I. Pigment Blue 60 und 64; C.I. Pigment Violett 29, C.I. Pigment Red 123, 179, 190 oder C.I. Pigment Violet 23 oder 37 ab.

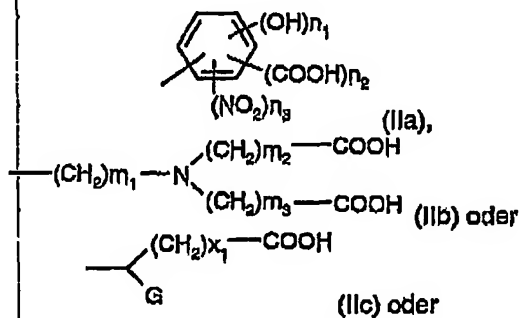
Die erfindungsgemässen Farbmittel der Formel II können aus den entsprechenden Sulfonamiden mittels Umsetzung mit Alkalimetall- bzw. Ammoniumhydroxiden oder Aminen erhalten werden. Die Sulfonamide, von denen ausgegangen wird, sind entweder bekannt (siehe beispielsweise GB-A-1,198,501, US-A-4,234,486, US-A-6,066,203 etc.) oder können nach bekannten Verfahren hergestellt werden (siehe beispielsweise US-A-6,066,203, 3. Spalte, Zellen 36 bis 50).

Besonders auf metallischen, nichtmetallischen, metalloxidischen und nichtmetalloxidischen Oberflächen sind Farbmittel mit ausgewählten Substituenten, die sich beispielsweise von Benzoesäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Salicylsäure, Nitrosalicylsäure, Nitrophenol, Phenol, Dihydroxybenzole, aber auch Heterocyclen wie Pyridin besonders zur Chelatbildung und Haftungsvermittlung geeignet. Diese Art der Chelatisierung kann zusätzlich zu einem Korrosionsschutz der Metallpartikel führen. Bevorzugt eignen sich aromatische Derivate als (Sulfonamid-)Substituenten, da diese eine zusätzliche  $\pi$ - $\pi$ -Stabilisierung bewirken können.

Bevorzugt verwendet werden daher Farbmittel der Formel II

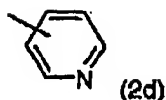
$D(\text{SO}_2\text{NHE})_Y$  (II), worin

Y und D die vorstehend gegebene Bedeutung aufweisen und E aus Gruppen der folgenden Formeln





23



ausgewählt wird, wobei

$n_1$  und  $n_2$  unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 bedeuten, wobei mindestens eine Gruppe -OH oder COOH vorhanden ist,  $n_3$  0 oder 1 bedeutet.

$m_1$  eine ganze Zahl von 1 bis 8 bedeutet,

$m_2$  und  $m_3$  unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 1 bis 8 bedeuten.

G eine Gruppe -NH<sub>2</sub>, -OH, -COOH und -SO<sub>3</sub>H bedeutet und

$x_1$  eine ganze Zahl von 0 bis 8 bedeutet. Diese Farbmittel bzw. deren Salze, in denen die Wasserstoffatome der Sulfonamid-, Carbonsäure- bzw. Hydroxygruppe durch ein Alkalimetallkation bzw. Ammoniumkation ersetzt sind, sind neu und bilden einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Diese neuen Farbmittel können, wie in EP02/04071 beschrieben, zum Pigmentieren von porösen Materialien und beim Tintenstrahldruck eingesetzt werden können.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Farbmittel, beispielsweise Tetrakis(sulfon-4-amidosalicylsäure)-Cu-Phthalocyanin, bei Raumtemperatur in Wasser unter Zugabe von soviel Natronlauge, bis ein pH von 8-12 erreicht ist, gelöst. In diese Lösung werden bei 0 °C, vorzugsweise Raumtemperatur bis 50°C die Trägermaterialien, beispielsweise Aluminium-Flakes (Eckart Standard 3010) eingerührt und gut durchmischt. Die alkalische Dispersion wird anschließend mit Salzsäure unter kräftigem Rühren auf pH 1,5 bis 6,5 angesäuert, wobei sich die Farbe der Lösung deutlich verändert. Die gefärbten Substratteilchen werden in üblicher Weise abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Das im Fall von Tetrakis(sulfon-4-amidosalicylsäure)-Cu-Phthalocyanin erhaltene, metallisch blau schimmernde Produkt lässt sich ohne weitere Nachbehandlung in Kunststoffe und Lacke einarbeiten und ergibt einen blaumetalischen Effekt.

Ebenso lassen sich auf diese Weise Perlglanzpigmente, wie beispielsweise Iroclon® 9103 Sterlingsilber WR, dauerhaft und mit guten Lichteigenschaften einfärben. Im Falle von Tetrakis(sulfon-4-amidosalicylsäure)-Cu-Phthalocyanin ergibt sich hierbei ein silbrig-blau schimmerndes Produkt, das sich ohne weitere Nachbehandlung in Kunststoffe und Lacke einarbeiten lässt und einen blauen Silberperlglanzeffekt ergibt.

Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren, in dem gleichzeitig mit dem Farbmittel SiO<sub>2</sub> oder SiO<sub>2</sub> und ein Pigment aufgefällt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Farbmittel, beispielsweise Tetrakis(sulfon-4-amidosalicylsäure)-Cu-Phthalocyanin, bei Raumtemperatur in Wasser unter Zugabe von Natriumsilicat (Natronwasserglas) und Natronlauge, bis ein pH von 8 bis 12 erreicht ist, gelöst. In diese Lösung werden bei 0 bis 30 °C, vorzugsweise Raumtemperatur die Substratteilchen, beispielsweise Aluminium-Flakes (Eckart Aloxal 3010) eingerührt und gut durchmischt. Die alkalische Dispersion wird auf pH 3,5 angesäuert, wobei sich die Farbe der Lösung deutlich verändert. Die Substratteilchen werden in üblicher Weise, beispielsweise durch Filtrieren, Waschen und Trocknen, isoliert. Das im Falle von Tetrakis(sulfon-4-amidosalicylsäure)-Cu-Phthalocyanin erhaltene, metallisch blau schimmernde Produkt lässt sich ohne weitere Nachbehandlung in Kunststoffe und Lacke einarbeiten und ergibt einen blaumetallischen Effekt.

Nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren lassen sich neben der Abscheidung von  $\text{SiO}_2$  und Farbmittel oder  $\text{SiO}_2$  Farbmittel und Pigment auch dispergierte Pigmentteilchen und  $\text{SiO}_2$  auf Substrate abscheiden.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch ein Verfahren zur Herstellung von gefärbten Trägerteilchen, umfassend

- a) das Dispergieren eines Pigmentes in wässriger Lösung, vorzugsweise Wasser,
- b) die Zugabe von Natronwasserglas,
- c) das Auffällen von  $\text{SiO}_2$  und des Pigments auf die Trägerteilchen durch Erniedrigung des pH-Werts sowie die gemäss dem Verfahren erhältlichen Trägerteilchen.

Das Verfahren wird grundsätzlich wie vorstehend für das Farbmittel beschrieben durchgeführt. Gegebenenfalls kann in Schritt b) der pH mittels Zugabe einer Base zu der Pigment/Natronwasserglas-Dispersion auf 7 bis 9 eingestellt werden und das Pigment und  $\text{SiO}_2$  mittels Erniedrigung des pH auf einen Wert kleiner 7 auf die Trägerteilchen aufgefällt werden. In dem Verfahren können beliebige Basen eingesetzt werden. Bevorzugt sind Alkalimetallhydroxide, insbesondere Natriumhydroxid. Die Erniedrigung des pH erfolgt durch Säurezugabe, wobei grundsätzlich beliebige Säuren verwendet werden können. Bevorzugt ist Salzsäure. Die Pigmente werden im allgemeinen aus 1-Aminoanthrachinon-, Anthrachinon-, Anthrapyrimidin-, Azo-, Azomethin-, Benzodifuranon-, Chinacridon-, Chinacridonchinon-, Chinophthalon-, Diketopyrrolopyrrol-, Dioxazin, Flavanthron-, Indanthron-, Indigo-, Isoindolin-, Isoindolinon-, Isoviolanthron-, Perinon-, Perylen-, Phthalocyanin-, Pyranthron oder Thioindigopigmenten ausgewählt.

$\text{SiO}_2$  kann auch in Analogie zu einem in DE-A-195 01 307 beschriebenen Verfahren ausgefällt werden, indem man die Siliciumoxidschicht durch kontrollierte Hydrolyse von einen oder mehreren Metallsäureestern in Gegenwart eines oder mehrerer der erfindungsgemässen Farbmittel und gegebenenfalls eines organischen Lösungsmittels und gegebenenfalls eines basischen Katalysators mittels eines Sol-Gel-Prozesses erzeugt,

Geeignete basische Katalysatoren sind beispielsweise Amine, wie Triethylamin, Ethylendiamin, Tributylamin, Dimethylethanolamin oder Methoxypropylamin.

Das organische Lösungsmittel ist ein mit Wasser mischbares organisches Lösungsmittel, wie ein  $\text{C}_{1-4}$ -Alkohol, insbesondere Isopropanol.

Geeignete Metallsäureester werden aus der Alkyl- und Arylalkoholate, Carboxylate, mit Carboxylresten oder Alkylresten oder Arylresten substituierte Alkylalkoholate oder Carboxylate von Silicium ausgewählt. Bevorzugt wird Tetraethylorthosilicat verwendet. Des weiteren können Acetylacetonate und Acetoacetylacetonate der vorstehend genannten Metalle eingesetzt werden.

#### **Verfahren B (Latentpigment)**

Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von gefärbten Trägerteilchen, umfassend

- a) das Dispergieren der Trägermaterialien in einer Lösung eines Latentpigments, die Zugabe der Trägermaterialien zu einer Lösung eines Latentpigments oder die Zugabe eines Latentpigments zu einer Dispersion der Trägermaterialien,
- b) das Auffällen des Latentpigments auf die Trägermaterialien und
- c) die anschliessende Umwandlung zum Pigment

Bevorzugt ist ein Verfahren, umfassend

- a) die Zugabe von Trägermaterialien zu einer Lösung eines Latentpigments,
- b) das Auffällen des Latentpigments auf die Trägermaterialien und
- c) die anschließende Umwandlung des Latentpigments zum Pigment.

Bei Verfahren B wird die gute Löslichkeit von „Latent-Pigmenten“ in organischen Lösungsmitteln ausgenutzt. Die Löslichkeit der eigentlichen Pigmente, beispielsweise von Diketopyrrolopyrrolen (DPPs), ist in besonders ausgewählten Lösungsmitteln zu gering und/oder die Abscheidung misslingt aufgrund mangelnder Haftung des Pigments am Substrat. Die nach Verfahren B auf der Substratoberfläche erzeugten Pigmentpartikel weisen eine gute Haftung und Lichtechtheit auf.

Das Latentpigment weist im allgemeinen die folgende Formel  $A(B)_x$  (I) auf, worin  $x$  eine ganze Zahl von 1 bis 8 bedeutet,

A für den Rest eines Chromophors der Chinacridon-, Anthrachinon-, Perylen-, Indigo-, Chinophthalon-, Indanthron-, Isoindolinon-, Isoindolin-, Dioxazin, Azo-, Phthalocyanin- oder Diketopyrrolopyrrol-reihe steht, der über ein oder mehrere Heteroatome mit  $x$  Gruppen B verbunden ist, wobei diese Heteroatome aus der Gruppe bestehend aus N, O oder S ausgewählt sind und Teil des Restes A bilden,

B für eine Gruppe der Formel  $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{---O---L}$  steht, wobei, wenn  $x$  eine Zahl 2 bis 8 bedeutet,

die Gruppen B gleich oder verschieden sein können, und

L eine beliebige, zur Solubilisierung geeignete Gruppe bedeutet.

L steht bevorzugt für eine Gruppe der Formel  $\text{---}\overset{\text{Y}^1}{\underset{\text{Y}^3}{\mid}}\text{---Y}^2$ ,  $\text{---}\overset{\text{Y}^4}{\underset{\text{Y}^6}{\mid}}\text{---}\overset{\text{Y}^5}{\text{C}=\text{C}}\text{---Y}^7$ ,  $\text{---}\overset{\text{Y}^4}{\underset{\text{Y}^6}{\mid}}\text{---}\text{C}\equiv\text{C---Y}^9$ ,

$\text{---}\overset{\text{Y}^8}{\underset{\text{Y}^9}{\mid}}\text{---}\text{C}_6\text{H}_3(\text{Y}^{10})(\text{Y}^{11})$  oder  $\text{---Q---X---L}^1$ , worin  $\text{Y}^1$ ,  $\text{Y}^2$  und  $\text{Y}^3$  unabhängig voneinander  $\text{C}_1\text{--C}_6$ Alkyl bedeuten,  $\text{Y}^4$  und  $\text{Y}^6$  unabhängig voneinander  $\text{C}_1\text{--C}_6$ Alkyl, durch O, S oder  $\text{N}(\text{Y}^{12})_2$  unterbrochenes  $\text{C}_1\text{--C}_6$ Alkyl, oder unsubstituiertes oder durch  $\text{C}_1\text{--C}_6$ Alkyl,  $\text{C}_1\text{--C}_6$ Alkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Biphenyl bedeuten,  $\text{Y}^5$ ,  $\text{Y}^8$  und  $\text{Y}^7$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $\text{C}_1\text{--C}_6$ Alkyl bedeuten,

$\text{Y}^9$  Wasserstoff,  $\text{C}_1\text{--C}_6$ Alkyl oder eine Gruppe der Formel  $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{---Y}^{13}$ ,  $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{---C}_6\text{H}_4\text{---R}^{14}$  oder  $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{---O---Y}^{15}$  bedeutet,

$\text{Y}^{10}$  und  $\text{Y}^{11}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $\text{C}_1\text{--C}_6$ Alkyl,  $\text{C}_1\text{--C}_6$ Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro,  $\text{N}(\text{Y}^{12})_2$  unsubstituiertes oder durch Halogen, Cyano, Nitro,  $\text{C}_1\text{--C}_6$ Alkyl oder  $\text{C}_1\text{--C}_6$ Alkoxy substituiertes Phenyl bedeuten,

$\text{Y}^{12}$  und  $\text{Y}^{13}$   $\text{C}_1\text{--C}_6$ Alkyl,  $\text{Y}^{14}$  Wasserstoff oder  $\text{C}_1\text{--C}_6$ Alkyl und  $\text{Y}^{15}$  Wasserstoff,  $\text{C}_1\text{--C}_6$ Alkyl, unsubstituiertes oder durch  $\text{C}_1\text{--C}_6$ Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten,

Q unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit  $\text{C}_1\text{--C}_6$ Alkoxy,  $\text{C}_1\text{--C}_6$ Alkythio oder  $\text{C}_2\text{--C}_{12}$ Dialkylamino substituiertes p,q- $\text{C}_2\text{--C}_6$ Alkylen bedeutet, wobei p und q unterschiedliche Positionszahlen sind,

X ein Heteroatom, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N, O oder S bedeutet, wobei m wenn X gleich O oder S ist für die Zahl 0 und wenn X gleich N ist für die Zahl 1 steht, und  $L^1$  und  $L^2$  unabhängig voneinander unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit  $C_1$ - $C_{12}$ Alkoxy,  $C_1$ - $C_{12}$ Alkylthio,  $C_2$ - $C_{24}$ Dialkylamino,  $C_6$ - $C_{12}$ Aryloxy,  $C_6$ - $C_{12}$ Arylthio,  $C_7$ - $C_{24}$ Alkylaryl amino oder  $C_{12}$ - $C_{24}$ Diaryl amino substituiertes  $C_1$ - $C_6$ Alkyl oder  $[(p', q' - C_2 - C_6 \text{ Alkyl}) - Z]_n - C_1 - C_6 \text{ Alkyl}$  sind, wobei n eine Zahl von 1 bis 1000 ist, p' und q' unterschiedliche Positionsnummern sind, jedes Z unabhängig von den anderen ein Heteroatom O, S oder mit  $C_1$ - $C_{12}$ Alkyl substituiertes N bedeutet, und  $C_2$ - $C_6$ Alkyl in den sich wiederholenden Einheiten  $[-C_2 - C_6 \text{ Alkyl} - Z]$  gleich oder verschieden sein kann, und  $L_1$  und  $L_2$  gesättigt oder 1- bis 10-mal ungesättigt sein können, ununterbrochen oder an beliebigen Stellen durch 1 bis 10 Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $-(C=O)-$  und  $-C_6H_4-$ , unterbrochen sein können, und keine oder 1 bis 10 weitere Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogen, Cyano oder Nitro, tragen können. Von besonderem Interesse sind Verbindungen der Formel (I), worin L für  $C_1$ - $C_6$ Alkyl,

$C_2$ - $C_6$ Alkenyl oder  $\text{---}Q\text{---}\overset{(L^2)m}{X}\text{---}L^1$  steht, worin Q  $C_2$ - $C_4$ Alkyl, und  $L^1$  und  $L^2$   $[-C_2 - C_{12} \text{ Alkyl} - Z]_n - C_1 - C_{12} \text{ Alkyl}$  oder einfach oder mehrfach mit  $C_1$ - $C_{12}$ Alkoxy,  $C_1$ - $C_{12}$ Alkylthio oder  $C_2$ - $C_{24}$ Dialkylamino substituiertes  $C_1$ - $C_{12}$ Alkyl bedeuten, und m und n die zuvor gegebene Definition haben.

Von ganz besonderem Interesse sind Verbindungen der Formel (I), worin L für  $C_4$ - $C_6$ Alkyl,

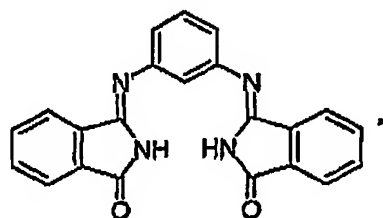
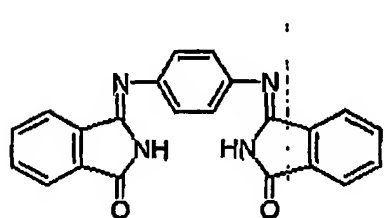
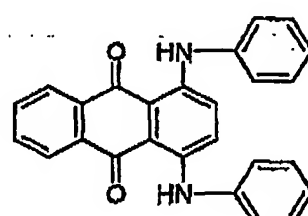
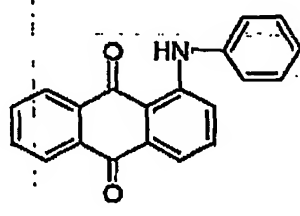
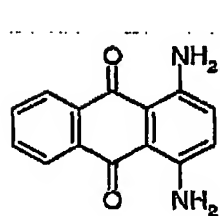
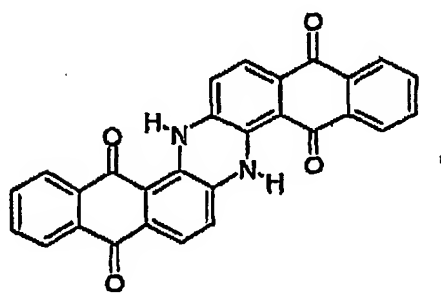
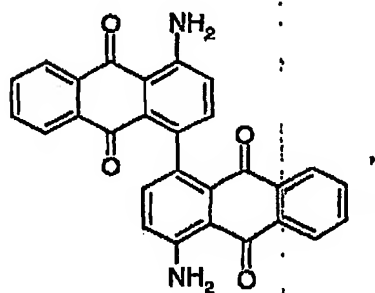
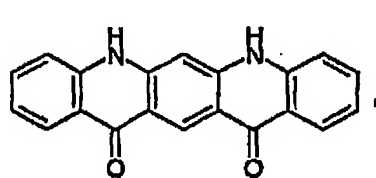
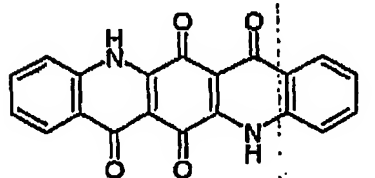
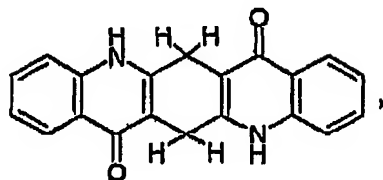
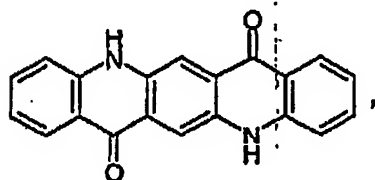
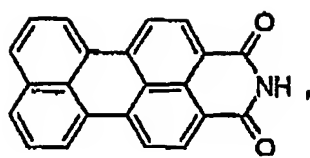
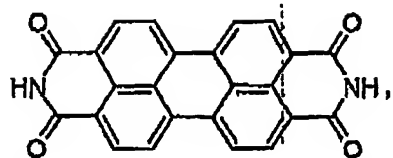
$C_3$ - $C_6$ Alkenyl oder  $\text{---}Q\text{---}\overset{(L^2)m}{X}\text{---}L^1$  steht, worin Q  $C_2$ - $C_4$ Alkyl bedeutet, X für O und m für Null stehen; und  $L^1$   $[-C_2 - C_{12} \text{ Alkyl} - O]_n - C_1 - C_{12} \text{ Alkyl}$  oder einfach oder mehrfach mit  $C_1$ - $C_{12}$ Alkoxy substituiertes  $C_1$ - $C_{12}$ Alkyl ist, insbesondere jene, worin  $\text{---}Q\text{---}X\text{---}$  für eine Gruppe der Formel  $\text{---}C(CH_3)_2\text{---}CH_2\text{---}O\text{---}$  steht,

Beispiele geeigneter Verbindungen der Formel (I) sind in EP-A-0 648 770, EP-A-0 648 817, EP-A-0 742 255, EP-A-0 761 772, WO98/32802, WO98/45757, WO98/58027, WO99/01511, WO00/17275, WO00/39221, WO00/63297 und EP-A-1086984 offenbart.

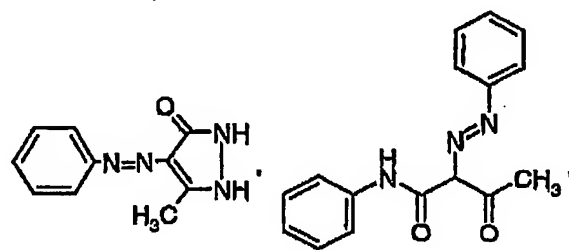
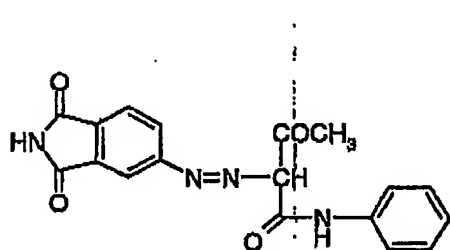
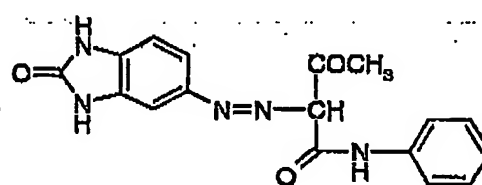
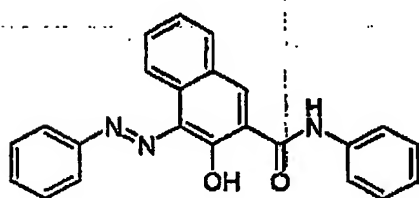
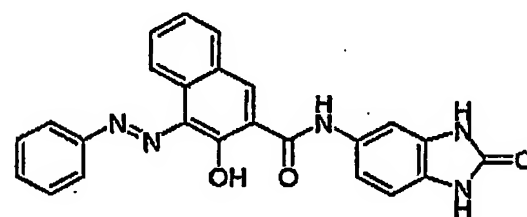
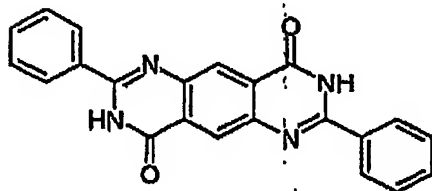
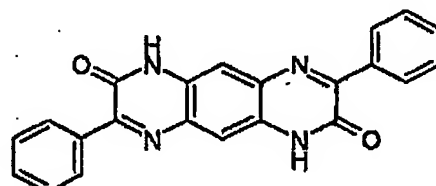
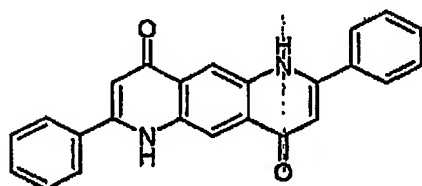
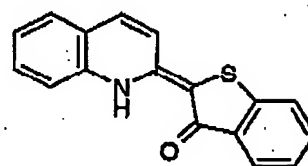
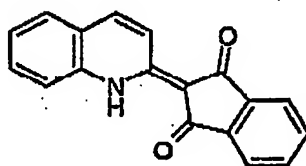
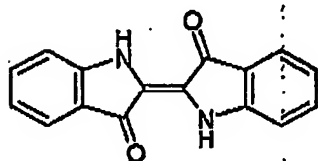
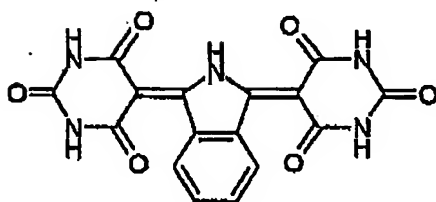
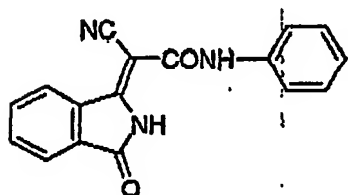
Die Pigmentvorläufer können einzeln, oder auch in Gemischen mit anderen Pigmentvorläufern oder mit Farbstoffen, zum Beispiel für die entsprechende Anwendung üblichen Farbstoffen, eingesetzt werden.

A bedeutet den Rest bekannter Chromophore mit der Grundstruktur  $A(H)_x$  (VI), wobei vorzugsweise A an jedem mit x Gruppen B verbundenen Heteroatom mindestens eine unmittelbar benachbarte oder konjugierte Carbonylgruppe aufweist, wie beispielsweise

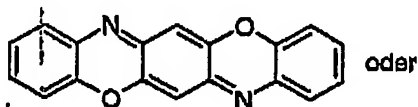
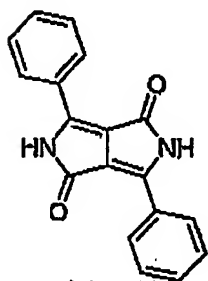
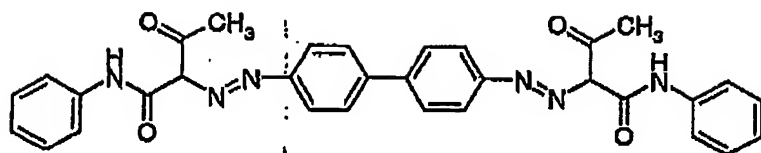
28



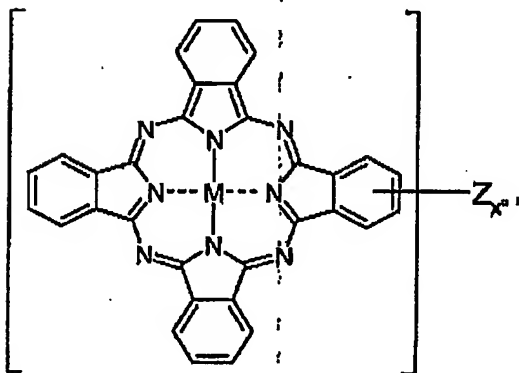
29



30



oder



worin zum Beispiel Z für  $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S—NH}_2$ ,  $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH}_2$  oder  $\text{—CH}_2\text{—NH}_2$  steht und  $x'$  eine Zahl

von 1 bis 16, insbesondere 1 bis 4 ist;

sowie jeweils alle bekannten Derivate davon.

Insbesondere nennenswert sind diejenigen löslichen Chromophore, worin es sich beim Pigment der Formel A(H)<sub>x</sub> (V) um Colour Index Pigment Yellow 13, Pigment Yellow 73, Pigment Yellow 74, Pigment Yellow 83, Pigment Yellow 93, Pigment Yellow 94, Pigment Yellow 95, Pigment Yellow 109, Pigment Yellow 110, Pigment Yellow 120, Pigment Yellow 128, Pigment Yellow 139, Pigment Yellow 151, Pigment Yellow 154, Pigment Yellow 175, Pigment Yellow 180, Pigment Yellow 181, Pigment Yellow 185, Pigment Yellow 194, Pigment Orange 31, Pigment Orange 71, Pigment Orange 73, Pigment Red 122, Pigment Red 144, Pigment Red 166, Pigment Red 184, Pigment Red 185, Pigment Red 202, Pigment Red 214, Pigment Red 220, Pigment Red 221, Pigment Red 222, Pigment Red 242, Pigment Red 248, Pigment Red 254, Pigment Red 255, Pigment Red 262, Pigment Red 264, Pigment Brown 23,



Pigment Brown 41, Pigment Brown 42, Pigment Blue 25, Pigment Blue 26, Pigment Blue 60, Pigment Blue 64, Pigment Violet 19, Pigment Violet 29, Pigment Violet 32, Pigment Violet 37, 3,6-Di(4'-cyano-phenyl)-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion, 3,6-Di(3,4-dichloro-phenyl)-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion oder 3-Phenyl-6-(4'-tert.-butyl-phenyl)-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion handelt. Weitere Beispiele sind von Willy Herbst und Klaus Hunger in "Industrial Organic Pigments" beschrieben (ISBN 3-527-28161-4, VCH / Weinheim 1993). In der Regel weisen diese löslichen Pigmentvorläufer keine deprotonierbare Carbon- oder Sulfonsäuregruppen auf.

Alkyl oder Alkylen kann geradkettig, verzweigt, monozyclisch oder polyzyclisch sein.  $C_1$ - $C_{12}$ Alkyl ist daher zum Beispiel Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Cyclobutyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2,2-Dimethylpropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl,  $\eta$ -Hexyl, n-Octyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Trimethylcyclohexyl, Decyl, Menthyl, Thujyl, Bornyl, 1-Adamantyl, 2-Adamantyl oder Dodecyl. Falls  $C_2$ - $C_{12}$ Alkyl ein- oder mehrfach ungesättigt ist, handelt es sich um  $C_2$ - $C_{12}$ Alkenyl,  $C_2$ - $C_{12}$ Alkynyl,  $C_2$ - $C_{12}$ Alkapolyenyl oder  $C_2$ - $C_{12}$ Alkapolyinyl, wobei zwei oder mehr Doppelbindungen gegebenenfalls isoliert oder konjugiert sein können, wie zum Beispiel Vinyl, Allyl, 2-Propen-2-yl, 2-Buten-1-yl, 3-Buten-1-yl, 1,3-Butadien-2-yl, 2-Cyclobuten-1-yl, 2-Penten-1-yl, 3-Penten-2-yl, 2-Methyl-1-buten-3-yl, 2-Methyl-3-buten-2-yl, 3-Methyl-2-buten-1-yl, 1,4-Pentadien-3-yl, 2-Cyclopenten-1-yl, 2-Cyclohexen-1-yl, 3-Cyclohexen-1-yl, 2,4-Cyclohexadien-1-yl, 1-p-Menthen-8-yl, 4(10)-Thujen-10-yl, 2-Norbornen-1-yl, 2,5-Norbornadien-1-yl, 7,7-Dimethyl-2,4-norcadien-3-yl oder die verschiedenen Isomeren von Hexenyl, Octenyl, Nonenyl, Decenyl oder Dodecenyl.

$C_2$ - $C_4$ Alkylen ist zum Beispiel 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, 1,2-Butylen, 1,3-Butylen, 2,3-Butylen, 1,4-Butylen oder 2-Methyl-1,2-propylen.  $C_5$ - $C_{12}$ Alkylen ist zum Beispiel ein Isomer von Pentylen, Hexylen, Octylen, Decylen oder Dodecylen.

$C_1$ - $C_{12}$ Alkoxy ist  $O$ - $C_1$ - $C_{12}$ Alkyl, bevorzugt  $O$ - $C_1$ - $C_4$ Alkyl.

$C_6$ - $C_{12}$ Aryloxy ist  $O$ - $C_6$ - $C_{12}$ Aryl, beispielsweise Phenoxy oder Naphthoxy, bevorzugt Phenoxy.

$C_1$ - $C_{12}$ Alkylthio ist  $S$ - $C_1$ - $C_{12}$ Alkyl, bevorzugt  $S$ - $C_1$ - $C_4$ Alkyl.

$C_6$ - $C_{12}$ Arylthio ist  $S$ - $C_6$ - $C_{12}$ Aryl, beispielsweise Phenylthio oder Naphthylthio, bevorzugt Phenylthio.

$C_2$ - $C_{24}$ Dialkylamino ist  $N$ (Alkyl<sub>1</sub>)(Alkyl<sub>2</sub>), wobei die Summe der Kohlenstoffatome in den beiden Gruppen Alkyl<sub>1</sub> und Alkyl<sub>2</sub> von 2 bis 24 beträgt, bevorzugt  $N$ ( $C_1$ - $C_4$ Alkyl)- $C_1$ - $C_4$ Alkyl.

$C_7$ - $C_{24}$ Alkylarylamino ist  $N$ (Alkyl<sub>1</sub>)(Aryl<sub>2</sub>), wobei die Summe der Kohlenstoffatome in den beiden Gruppen Alkyl<sub>1</sub> und Aryl<sub>2</sub> von 7 bis 24 beträgt, beispielsweise Methylphenylamino.

Ethyl-naphthyl-amino oder Butyl-phenanthryl-amino, bevorzugt Methyl-phenyl-amino oder Ethyl-phenyl-amino.

$C_{12}$ - $C_{24}$ -Diarylamino ist  $N(Aryl_1)(Aryl_2)$ , wobei die Summe der Kohlenstoffatome in den beiden Gruppen  $Aryl_1$  und  $Aryl_2$  von 12 bis 24 beträgt, beispielsweise Diphenyl-amino oder Phenyl-naphthyl-amino, bevorzugt Diphenyl-amino.

Halogen ist Chlor, Brom, Fluor oder Jod, bevorzugt Fluor oder Chlor, besonders bevorzugt Chlor.

Das Lösungsmittel, in dem das vorstehend beschriebene Latentpigment der Formel I löslich ist, wird nachfolgend als Lösungsmittel I bezeichnet. Das Lösungsmittel, in dem das vorstehend beschriebene Latentpigment wenig löslich ist, wird nachfolgend als Lösungsmittel II bezeichnet.

Grundsätzlich eignen sich als Lösungsmittel I alle Lösungsmittel, in denen das Latentpigment unzersetzt löslich ist und das Substrat ungelöst bleibt. Im allgemeinen handelt es sich dabei um organische Lösungsmittel. Beispiele sind beliebige protische oder aprotische Lösungsmittel, wie beispielsweise Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Amide, Nitrile, Nitroverbindungen, N-Heterozyklen, Ether, Ketone und Ester, welche gegebenenfalls auch einfach oder mehrfach ungesättigt oder chloriert sein können, zum Beispiel Methanol, Ethanol, Isopropanol, Diethylether, Aceton, Methyl-ethylketon, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan, 2-Methoxyethanol, Essigsäureethylester, Tetrahydrofuran, Dioxan, Acetonitril, Benzonitril, Nitrobenzol, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Pyridin, Picolin, Chinolin, Trichlorethan, Benzol, Toluol, Xylol, Anisol oder Chlorbenzol. Anstatt eines einzigen Lösungsmittels können auch Gemische mehrerer Lösungsmittel eingesetzt werden. Bevorzugt sind Toluol, Methanol, Ethanol, Isopropanol, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan, 1-Methoxy-2-propanol, Aceton, Methyl-ethylketon, Essigsäureethylester, Tetrahydrofuran und Dioxan, sowie deren Gemische.

Zweckmäßigerweise geht man so vor, dass man das Latentpigment zunächst in einem geeigneten Lösungsmittel (I) löst und dann die Substratteilchen in der entstandenen Lösung dispergiert. Umgekehrt kann man aber auch erst die Substratteilchen in dem Lösungsmittel (I) dispergieren und dann das Latentpigment zugeben und lösen.

Als Lösungsmittel (II) eignen sich alle Lösungsmittel, die sich mit dem ersten Lösungsmittel mischen und die Löslichkeit des Pigments so stark herabsetzen, dass es vollständig oder nahezu vollständig auf dem Substrat abgeschieden wird. In Frage kommen hier sowohl

anorganische Lösungsmittel als auch organische Lösungsmittel. Bevorzugt wird Wasser verwendet.

Das Lösungsmittel (II) wird langsam zu der Dispersion der Substratteilchen zugetropft oder die Dispersion in das Lösungsmittel (II) eingegossen. Die Isolierung des beschichteten Substrats kann anschliessend in üblicher Weise durch Abfiltrieren, Waschen und Trocknen erfolgen.

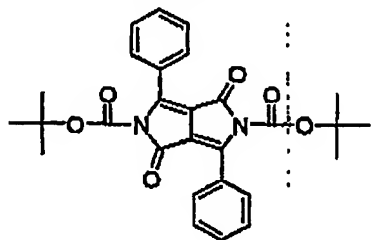
Die Konzentration des Pigmentvorläufers (Latentpigments) in Wasser oder einem Lösungsmittel beträgt üblicherweise von 0,01 Gew.-% bis zirka 99% der Sättigungskonzentration, wobei in einigen Fällen auch übersättigte Lösungen ohne vorzeitige Ausfällung des Solvats gehandhabt werden können. Bei vielen Pigmentvorläufern liegt die optimale Konzentration um -0,05 bis 10 Gew.-%, oft um 0,1 bis 5 Gew.-% Pigmentvorläufer, bezogen auf das Lösungsmittel (I).

Die Überführung des Pigmentvorläufers in dessen pigmentäre Form geschieht durch Fragmentierung unter bekannten Bedingungen, zum Beispiel thermisch, gegebenenfalls in Gegenwart eines zusätzlichen Katalysators, zum Beispiel den in WO00/36210 beschriebenen Katalysatoren.

Die Erwärmung kann durch beliebige Mittel erfolgen, beispielsweise durch Behandlung in einem thermischen Ofen oder durch elektromagnetische Strahlung, zum Beispiel IR- oder NIR-Strahlung, oder Mikrowellen, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators. Die zur Fragmentierung nötigen Bedingungen sind für jede Klasse von Pigmentvorläufern an sich bekannt.

Zweckmässig beträgt die Temperatur zur Umwandlung der löslichen Pigmentvorläufer in die entsprechenden Pigmente von 40 bis 260°C. Bevorzugt beträgt sie von 60 bis 200°C, besonders bevorzugt von 120 bis 180°C.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Latentpigment, beispielsweise

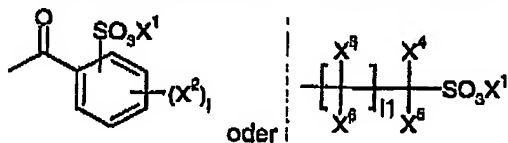


zunächst in einem organischen Lösungsmittel, beispielsweise einem Gemisch aus THF und Ethanol bei einer Temperatur von 20 bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels vollständig gelöst, danach wird die Lösung zu einer zuvor bereiteten Suspension der Trägerteilchen, beispielsweise Aluminium-Flakes (Eckart Standard 3010) in einem organischen Lösungsmittel, beispielsweise Ethanol, gegeben und bei einer Temperatur von 20 bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels 5 bis 60 min. gerührt. Zu dieser Mischung wird dann unter kräftigem Rühren innerhalb von 10 bis 120 min. das Lösungsmittel, in dem das Latentpigment wenig löslich ist, normalerweise Wasser, langsam zugetropft, wobei sich das Latentpigment auf den Trägerteilchen abscheidet. Es wird noch 10 bis 120 min. nachgerührt. Die mit dem Latentpigment gefärbten Trägerteilchen werden anschliessend abfiltriert, gewaschen und getrocknet.

Zur Umwandlung des auf die Aluminiumflakes ausgefällten Latentpigments zum Pigment werden die Aluminium-Flakes unter Schutzgas ( $N_2$ ) oder im Vakuum auf die zur Umwandlung erforderliche Temperatur, beispielsweise im Fall des vorstehend genannten, sich von C. I. Pigment Red 254 ableitenden Latentpigments auf 160°C bis 180 °C erhitzt.

Die Ausbeute ist praktisch quantitativ. Die derart hergestellten Effektpigmente zeigen gute Lichtechtheiten und keine Migration (PVC).

Umgekehrt können im erfindungsgemässen Verfahren auch in Wasser/Alkoholen, vorzugsweise in Wasser lösliche „Latentpigmente“ verwendet werden, beispielsweise die, die in EP-A-1 125 995 beschrieben sind. Diese Latentpigmente werden entsprechend durch Zugabe eines organischen Lösungsmittels, in dem das Latentpigment wenig löslich ist, ausgefällt. Derartige wasserlösliche Latentpigmente sind beispielsweise Latentpigmente der Formel I, in denen B eine Gruppe der Formel



Ist, x eine Zahl von 1 bis 5 bedeutet,  $X^1$  ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetallkation oder ein Ammoniumkation bedeutet,  $X^2$  einen Substituenten bedeutet,  $X^3$ ,  $X^4$ ,  $X^5$  und  $X^6$  ein Wasserstoffatom oder einen  $C_{1-4}$ -Alkylrest bedeuten, l und l1 eine Zahl von 0 bis 4 bedeutet und mehrere Substituenten  $X^2$  miteinander verbunden sein können, um einen Ring zu bilden, wenn l 2 bis 4 bedeutet.

Die erfindungsgemässen gefärbten (plättchenförmigen) Trägermaterialien können überall dort

eingesetzt werden, wo normalerweise Pigmente bzw. Effektpigmente verwendet werden. Eine Übersicht über verschiedene Verwendungsmöglichkeiten von Effektpigmenten und der dort verwendeten Zusammensetzungen ist beispielsweise in EP 02405749.9 und EP 02405649.1 enthalten.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch die Verwendung der gefärbten Trägermaterialien zur Einfärbung von Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, Gläsern, keramischen Produkten und kosmetischen Präparaten.

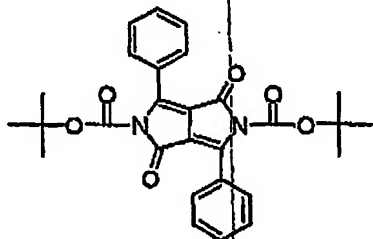
Die nachfolgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung, ohne deren Umfang einzuschränken. Prozente und Teile sind, soweit nicht anders angegeben, immer Gewichtsprozente bzw. Gewichtsteile.

### Beispiele

#### Beispiel 1

1,2 g Tetrakis(sulfon-4-amidosalicylsäure)-Cu-Phthalocyanin werden bei Raumtemperatur in 350 ml Wasser unter Zugabe von soviel Natronlauge, bis ein pH von 11 erreicht ist, gelöst. In diese Lösung werden bei Raumtemperatur 6 g Aluminium-Flakes (Eckart Standard 3010) eingerührt und gut durchmischt. Die alkalische Dispersion wird anschließend mit verdünnter, 2 %-iger wässriger Salzsäure unter kräftigem Rühren innerhalb von 5 min. auf pH 8 gebracht und weiter innerhalb von 10 min. neutralisiert. Im letzten Schritt der Säurezugabe wird langsam innerhalb von 15 min. auf pH 3,5 angesäuert, wobei sich die Farbe der Lösung deutlich verändert. Es wird noch 2h bei 65°C erwärmt und gerührt, dann abkühlen gelassen und nach weiterm 2h Nachrühren abfiltriert. Der Filterkuchen wird mit 0,1%iger wässriger Salzsäure gespült, trocken gesaugt und anschließend im Vakuumtrockenschrank bei 40°C unter vermindertem Druck (~50 hPa) getrocknet. Das metallisch blau schimmernde Produkt lässt sich ohne weitere Nachbehandlung in Kunststoffe und Lacke einarbeiten und ergibt einen blaumetallischen Effekt.

#### Beispiel 2



4 g

werden zunächst in 30 ml THF und 30 ml Ethanol (94%ig) bei einer Temperatur von 40°C vollständig gelöst, danach wird die gelbe Lösung zu einer zuvor bereiteten Suspension von 15g Aluminium-Flakes (Eckart Standard Aloxal 3010) in 150 ml Ethanol (94%ig) gegeben und bei Raumtemperatur 5 min. gerührt. Zu dieser Mischung

werden dann unter kräftigem Rühren langsam innerhalb von 30 min. 300 ml Wasser langsam zugetropft, wobei sich das Latentpigment auf den Aluminium-Flakes abscheidet. Es wird noch 30 min. nachgerührt, dann filtriert, mit 3x 200 ml Wasser gewaschen und der Filterkuchen getrocknet.

Zur Umwandlung des Latentpigments in das Pigment werden die mit dem Latentpigment beschichteten Aluminium-Flakes unter Schutzgas ( $N_2$ ) oder im Vakuum auf 170°C erhitzt, wobei die Farbe der Beschichtung von fahlgelb nach intensiv rot wechselt. Die Ausbeute ist praktisch quantitativ. Die derart hergestellten Effektpigmente zeigen gute Lichtechtheiten und keine Migration (PVC).

#### Beispiel 3

1,2 g Tetrakis(sulfon-4-amidosalicylsäure)-Cu-Phthalocyanin werden bei Raumtemperatur in 350 ml Wasser unter Zugabe von soviel Natronlauge, bis ein pH von 11 erreicht ist, gelöst. In diese Lösung werden bei Raumtemperatur 6 g Perlglanzpigment Iriodin® 9103 Sterlingsilber WR (Merck) eingerührt und gut durchmischt. Die alkalische Dispersion wird anschließend mit verdünnter, 2%iger wässriger Salzsäure unter kräftigem Rühren innerhalb von 5 min. auf pH 8 gebracht und weiter innerhalb von 10 min. neutralisiert. Im letzten Schritt der Säurezugabe wird langsam innerhalb von 15 min. auf pH 3,5 angesäuert, wobei sich die Farbe der Lösung deutlich verändert. Es wird noch 2h bei 65°C erwärmt und gerührt, dann abkühlen gelassen und nach weiteren 2h Nachrühren abfiltriert. Der Filterkuchen wird mit 0,5%iger wässriger Salzsäure gespült, trocken gesaugt und anschließend im Vakuumtrockenschrank bei 40°C unter vermindertem Druck (-50 hPa) getrocknet. Das silbrig-blau schimmernde Produkt lässt sich ohne weitere Nachbehandlung in Kunststoffe und Lacke einarbeiten und ergibt einen blauen Silberperlglanzeffekt.

#### Beispiel 4

0,34 g Tetrakis(sulfon-4-amidosalicylsäure)-Cu-Phthalocyanin werden bei Raumtemperatur in 350 ml Wasser unter Zugabe von 1 g Natriumsilicat (Natronwasserglas) und Natronlauge, bis ein pH von 10 erreicht ist, gelöst. In diese Lösung werden bei Raumtemperatur 3,4 g Aluminium-Flakes (Eckart Aloxal 3010) eingerührt und gut durchmischt. Die alkalische Dispersion wird anschließend mit verdünnter, 5%iger wässriger Salzsäure unter kräftigem Rühren innerhalb von 5 min. auf pH 7 gebracht und weitere 30 min. gerührt. Im letzten Schritt der Säurezugabe wird langsam mit 2%iger HCl innerhalb von 15 min. auf pH 3,5 angesäuert, wobei sich die Farbe der Lösung deutlich verändert. Es wird noch 2h bei 65°C erwärmt und gerührt, dann abkühlen gelassen und nach weiteren 2h Nachrühren abfiltriert. Der Filterkuchen wird mit 0,1%iger wässriger Salzsäure gespült, trocken gesaugt und anschließend im Vakuumtrockenschrank bei 40°C unter vermindertem Druck (-50 hPa) getrocknet. Das metallisch blau schimmernde Produkt lässt sich ohne weitere Nachbehandlung in Kunststoffe

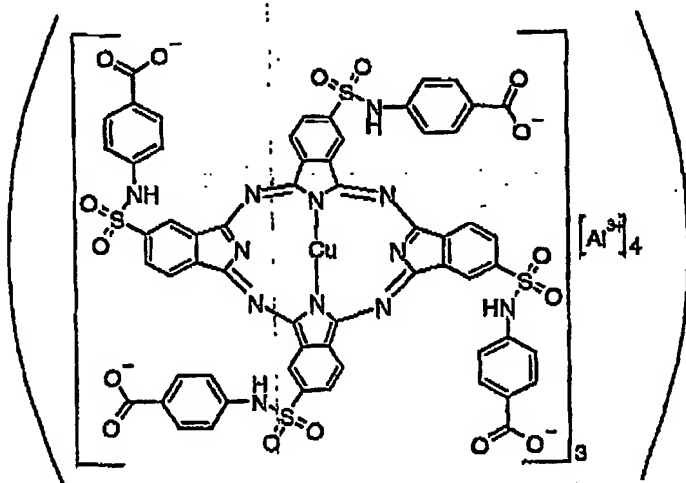
und Lacke einarbeiten und ergibt einen blaumetalischen Effekt.

#### Beispiel 5:

0,40 g Tetrakis(sulfon-4-amidosalicylsäure)-Cu-Phthalocyanin werden in einem 1000 ml Becherglas mit 400,0 g deionisiertem Wasser vorgelegt und bei Raumtemperatur gerührt. Bei Raumtemperatur wird die blaue Suspension langsam mit 0,30 g Natronlauge (32%) auf pH 10,8 gestellt, wobei eine blaue Lösung entsteht. Es werden 2,0 g Aloxal® 3010 (Eckart-Werke Standard-Bronzepulver-Werke Carl Eckart GmbH & Co.) eintragen und unter kräftigem Rühren innerhalb von 5 min. eine homogene Suspension hergestellt. Unter fortgesetztem Rühren werden 0,19 g Aluminiumchlorid-Hexahydrat, gelöst in 20 g Wasser, langsam zugetropft, wobei sich das blaue Pigment als Al-Lake auf den Aluminium-Flakes abscheidet und der pH-Wert am Ende bei pH 4,5 liegt. Es wird eine Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt, dann auf 70°C erwärmt und bei dieser Temperatur zwei Stunden kräftig gerührt. Bei abgestellter Heizung rührt man noch eine Stunde nach und lässt auf Raumtemperatur abkühlen.

Die gefärbten Aluminium-Flakes werden abfiltriert, mit 100 g Wasser nachgewaschen, der feuchte Filterkuchen wird zunächst 48 Stunden bei Raumtemperatur an Luft und anschließend bei 30°C und 100 hPa im Vakuum-Trockenschrank 8 Stunden getrocknet.

Man erhält 2,28 blaue Aluminium-Flakes mit Metall-Effekt.



#### Synthesebeispiel 1 - Synthese der Verbindung A1\*

##### Sulfochlorierung:

In einem 0,5 l Rundkolben, der mit Rührer, Thermometer und Kühler versehen ist, werden 156 g Chlorsulfonsäure vorgelegt. Bei Raumtemperatur werden 30 g Kupfer-Phthalocyanin (0,052 Mol) portionsweise eingetragen. Die entstandene Lösung wird langsam auf 130°C erhitzt und 3

Stunden gerührt. Die Lösung wird gekühlt und bei 80°C werden langsam 65,7 g Thionylchlorid zugetropft. Anschließend wird für weitere 3 Stunden bei Rückfluss gerührt. Bei Raumtemperatur wird die Lösung auf 1,3 kg Eis ausgetragen, die entstandene Suspension filtriert und mit Wasser gut gewaschen.

#### Amidierung:

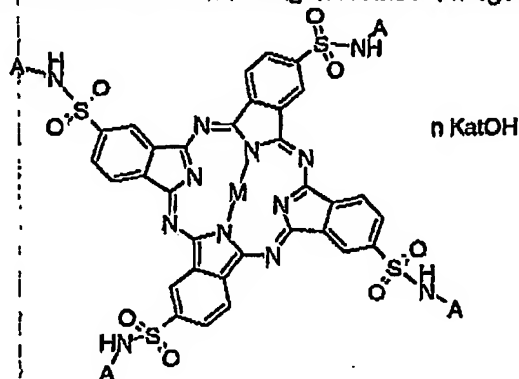
In einem 1 l Rundkolben werden 54 g 4-Aminobenzoesäure (0,393 Mol) in 450 g deionisiertem Wasser und 120 g Methanol vorgelegt und mittels Eiszugabe auf 0°C gekühlt. Der wasserfeuchte Nutschkuchen wird portionsweise eingetragen und die Temperatur dabei durch weitere Eiszugabe bei 0°C gehalten. Die Suspension wird 2 Stunden bei 0°C, 14 Stunden bei Raumtemperatur und 1 Stunde bei 80°C gerührt. Bei Raumtemperatur wird die Suspension filtriert und mit 1000 g deionisiertem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum bei 50°C erhält man 95 g Verbindung A1'. Das Elementaranalyse zeigt, dass Verbindung A1' sowohl ein Gemisch von Strukturisomeren als auch ein Gemisch von zwei- bis dreifach sulfochlorierten und amidierten Molekülen ist (Verhältnis: 25% dreifach, 75% zweifach sulfochlorierte Spezies).

#### Umsetzung von Verbindung A1' zu Verbindung A1

In einem 1500 ml Rundkolben werden 10 g Verbindung A1' in 1000 g Wasser suspendiert. Bei Raumtemperatur werden 3,7 g 32 %-ige Natronlauge zugetropft. Die entstandene Lösung wird bei 60°C 2 Stunden gerührt, warm filtriert und das Filtrat bei maximal 50°C und vermindertem Druck am Rotationsverdampfer eingeengt. Nach dem Trocknen im Vakuum bei 50°C erhält man 10,5 g Verbindung A1.

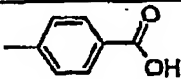
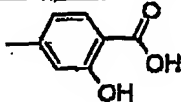
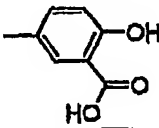
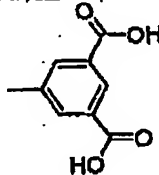
Elementaranalyse (Theorie): C: 43.71% (49.34%), H: 2.22% (2.21%), N: 10,17 (11.51%), Cu 5.00 (4.35%) Na 7.35% (6.30%), S 9.12% (8.78%).

Analog Synthesebeispiel 1 werden die Verbindungen A2 bis A4 hergestellt.



Kat = Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> oder NH<sub>4</sub><sup>+</sup>



Synthesebeispiel	Verbindung	A	n
1	A1		1 - 8
2	A2		1 - 8
3	A3		1 - 8
4	A4		1 - 12

#### Synthesebeispiel 5 - Synthese von Verbindung B1'

##### Sulfochlorierung:

In einem 0,5 l Rundkolben, der mit Rührer, Thermometer und Kühler versehen ist, werden 222 g Chlorsulfonsäure vorgelegt. Bei Raumtemperatur werden 40 g C.I. Pigment Red 264 (0,089 Mol) portionsweise eingetragen. Die entstandene Lösung wird langsam auf 130°C erhitzt und 3 Stunden gerührt. Die Lösung wird gekühlt und bei 80°C werden langsam 75,4 g Thionylchlorid zugetropt. Anschließend wird für weitere 2 Stunden bei Rückfluss gerührt. Bei Raumtemperatur wird die Lösung auf 2,0 kg Eis ausgetragen, die entstandene Suspension filtriert und mit Wasser gut gewaschen.

##### Amidierung:

In einem 1,5 l Rundkolben werden 37 g 4-Aminobenzoesäure (0,266 Mol) in 600 g deionisiertem Wasser und 50 g Methanol vorgelegt und mittels Eiszugabe auf 0°C gekühlt. Der wasserfeuchte Nutschkuchen wird portionsweise eingetragen und die Temperatur dabei durch weitere Eiszugabe bei 0°C gehalten. Die Suspension wird 2 Stunden bei 0°C, 14 Stunden bei Raumtemperatur und 1 Stunde bei 80°C gerührt. Bei Raumtemperatur wird die Suspension filtriert und mit 1000 g deionisiertem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum bei 50°C erhält man 72 g Verbindung B1'.

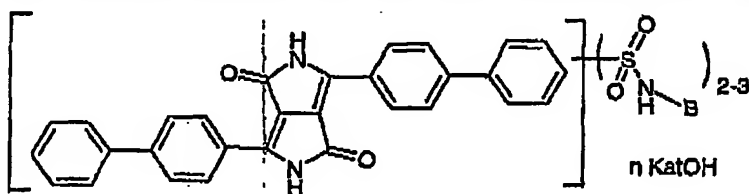
Das <sup>1</sup>H-NMR zeigt, dass Verbindung B1' sowohl ein Gemisch von Strukturisomeren als auch ein Gemisch von zwei- bis dreifach sulfochlorierten und amidierten Molekülen ist (Verhältnis: 25% dreifach, 75% zweifach sulfochlorierte Spezies).

##### Umsetzung von Verbindung B1' zu Verbindung B1

In einem 1,5 l Rundkolben werden 10 g Verbindung B1' in 1000 g Wasser suspendiert. Bei Raumtemperatur werden 3,0 g 32%-ige Natronlauge zugetropft. Die entstandene Lösung wird bei 60°C 2 Stunden gerührt, warm filtriert und das Filtrat bei maximal 50°C und vermindertem Druck eingedampft. Nach dem Trocknen im Vakuum bei 50°C erhält man 9,7 g Verbindung B1.

Elementaranalyse, berechnet auf ein 1:3 Gemisch von zweifach- und dreifach-sulfochlorierten Molekülen (Theorie): C: 52,70% (59,86%), H: 3,54% (3,20%), N: 5,41% (6,35%), S: 5,70% (5,21%), Na: 8,61% (7,26%).

Analog Synthesebeispiel 5 werden die Verbindungen B2 und B3 hergestellt.



Kat = Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> oder NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

Synthesebeispiel	Verbindung	B	n
6	B2		1 - 6
7	B3		1 - 9

### Patentansprüche

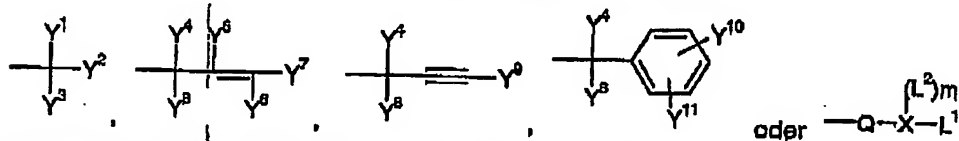
1. Verfahren zur Herstellung von gefärbten Trägerteilchen, umfassend
  - a) das Dispergieren der Trägermaterialien in einer Lösung eines Farbmittels oder eines Latentpigments, die Zugabe der Trägermaterialien zu einer Lösung eines Farbmittels oder eines Latentpigments oder die Zugabe eines Latentpigments oder eines Farbmittels zu einer Dispersion der Trägermaterialien,
  - b) das Auffällen des Farbmittels oder des Latentpigments auf die Trägermaterialien und
  - c) im Fall des Latentpigments die anschließende Umwandlung zum Pigment.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei gleichzeitig mit dem Farbmittel ein Pigment,  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{SiO}_2$  und ein Pigment oder aufgefällt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Trägerteilchen aus metallischen, metalloxidischen, nichtmetallischen, nichtmetallischen/oxidischen Effektpigmenten, anodisiertem Aluminium, polymeren Verbindungen sowie Kombinationen davon oder organischen oder anorganischen Pigmenten ausgewählt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei die Trägermaterialien aus Metallflakes, wie Aluminiumflakes aus Reinaluminium oder Aluminium-Legierungen, Kupferflakes und Kupfer-Legierungen, wie Kupfer/Zinnflakes (Bronze), Kupfer/Zinkflakes (Messing), Titan, Silber, Zink, Zinn, Edelstahl (SS) oder Effekt-Pigmenten, enthaltend  $\text{SiO}_x$  ( $1 \leq x \leq 0,90$ ), ausgewählt werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei ein Latentpigment verwendet wird, das in Schritt b) durch Zugabe eines Lösungsmittels, in dem es unlöslich ist, auf das Substrat aufgefällt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei das Latentpigment die folgende Formel  $\text{A(B)}_x$  (I) aufweist, worin
  - x eine ganze Zahl von 1 bis 8 bedeutet,
  - A für den Rest eines Chromophors der Chinacridon-, Anthrachinon-, Perylen-, Indigo-, Chinophthalon-, Indanthron-, Isoindolinon-, Isoindolin-, Dioxazin, Azo-, Phthalocyanin-

oder Diketopyrrolopyrrol-reihe steht, der über ein oder mehrere Heteroatome mit x Gruppen B verbunden ist, wobei diese Heteroatome aus der Gruppe bestehend aus N, O oder S ausgewählt sind und Teil des Restes A sind,

B für eine Gruppe der Formel  $\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{--O--L}$  steht, wobei, wenn x eine Zahl 2 bis 8

bedeutet, die Gruppen B gleich oder verschieden sein können, und L eine beliebige, zur Solubilisierung geeignete Gruppe bedeutet.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei L für eine Gruppe der Formel



steht, worin  $Y^1$ ,  $Y^2$  und  $Y^3$  unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_6$ Alkyl bedeuten,  $Y^4$  und  $Y^5$  unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_6$ Alkyl, durch O, S oder  $N(Y^{12})_2$  unterbrochenes  $C_1$ - $C_6$ Alkyl, oder unsubstituiertes oder durch  $C_1$ - $C_6$ Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ Alkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Biphenyl bedeuten,  $Y^6$ ,  $Y^8$  und  $Y^7$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_6$ Alkyl bedeuten,

$Y^9$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ Alkyl oder eine Gruppe der Formel  $\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{--Y}^{13}$  oder  $\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{--O--Y}^{15}$  bedeutet,

$Y^{10}$  und  $Y^{11}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro,  $N(Y^{12})_2$  unsubstituiertes oder durch Halogen, Cyano, Nitro,  $C_1$ - $C_6$ Alkyl oder  $C_1$ - $C_6$ Alkoxy substituiertes Phenyl bedeuten,

$Y^{12}$  und  $Y^{13}$   $C_1$ - $C_6$ Alkyl,  $Y^{14}$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_6$ Alkyl und  $Y^{15}$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ Alkyl, unsubstituiertes oder durch  $C_1$ - $C_6$ Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten,

Q unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit  $C_1$ - $C_6$ Alkoxy,  $C_1$ - $C_6$ Alkylthio oder  $C_2$ - $C_{12}$ Dialkylamino substituiertes p,q- $C_2$ - $C_6$ Alkylen bedeutet, wobei p und q unterschiedliche Positionszahlen sind,

X ein Heteroatom, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N, O oder S bedeutet, wobei m wenn X gleich O oder S ist für die Zahl 0 und wenn X gleich N ist für die Zahl 1 steht, und

$L^1$  und  $L^2$  unabhängig voneinander unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit  $C_1$ - $C_{12}$ Alkoxy,  $C_1$ - $C_{12}$ Alkylthio,  $C_2$ - $C_{24}$ Dialkylamino,  $C_6$ - $C_{12}$ Aryloxy,  $C_6$ - $C_{12}$ Arylthio,  $C_7$ - $C_{24}$ Alkylarylamin oder  $C_{12}$ - $C_{24}$ Diarylamin substituiertes  $C_1$ - $C_6$ Alkyl oder

$[-(p', q' - C_2 - C_8 \text{ Alkyl}) - Z -]_n - C_1 - C_8 \text{ Alkyl}$  sind, wobei  $n$  eine Zahl von 1 bis 1000 ist,  $p'$  und  $q'$  unterschiedliche Positionszahlen sind, jedes  $Z$  unabhängig von den anderen ein Heteroatom O, S oder mit  $C_1 - C_{12}$  Alkyl substituiertes N bedeutet, und  $C_2 - C_8$  Alkyl in den sich wiederholenden Einheiten  $[-C_2 - C_8 \text{ Alkyl} - Z -]$  gleich oder verschieden sein kann, und  $L_1$  und  $L_2$  gesättigt oder 1- bis 10-mal ungesättigt sein können, ununterbrochen oder an beliebigen Stellen durch 1 bis 10 Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $-(C=O)-$  und  $-C_6H_4-$ , unterbrochen sein können, und keine oder 1 bis 10 weitere Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogen, Cyano oder Nitro, tragen können.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei ein Farbmittel verwendet wird, das im alkalischen Medium löslich ist und in Schritt b) durch Zugabe von Säure und/oder Metallsalzen auf das Substrat aufgefällt wird, oder, wobei ein Farbmittel verwendet wird, das im schwach sauren oder neutralen Medium löslich ist und in Schritt b) durch Zugabe von Säure und/oder Metallsalzen auf das Substrat aufgefällt wird.

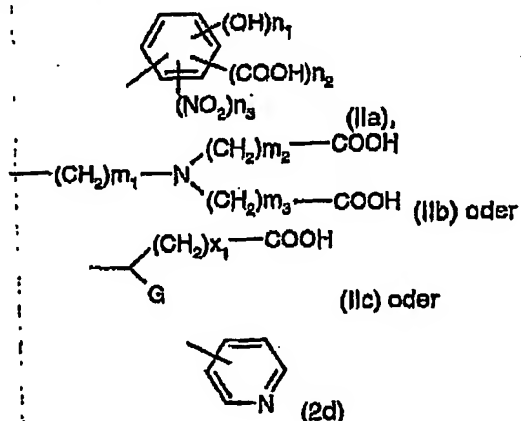
9. Verbindungen der Formel

$D(SO_3NHE)_y$  (II), worin

$y$  eine ganze Zahl von 1 bis 8 bedeutet,

$D$  für den Rest eines Chromophors der 1-Aminoanthrachinon-, Anthrachinon-, Anthrapyrimidin-, Azo-, Azomethin-, Benzodifuranon-, Chinacridon-, Chinacridonchinon-, Chinophthalon-, Diketopyrrolopyrrol-, Dioxazin-, Flavanthron-, Indanthron-, Indigo-, Isoindollin-, Isoindollinon-, Isoviolanthron-, Perinon-, Perylen-, Phthalocyanin-, Pyranthron- oder Thioindigoreihe steht, und

$E$  aus der Gruppe der folgenden Formeln



ausgewählt wird, wobei

$n_1$  und  $n_2$  unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 bedeuten, wobei mindestens eine Gruppe  $-OH$  oder  $COOH$  vorhanden ist,  $n_3$  0 oder 1 bedeutet,

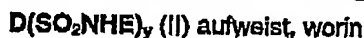
$m_1$  eine ganze Zahl von 1 bis 8 bedeutet,

$m_2$  und  $m_3$  unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 1 bis 8 bedeuten,

G eine Gruppe  $-NH_2$ ,  $-OH$ ,  $-COOH$  und  $-SO_3H$  bedeutet und

$x_1$  eine ganze Zahl von 0 bis 8 bedeutet,

10. Verfahren nach Anspruch 8, wobei das Farbmittel die folgende Formel

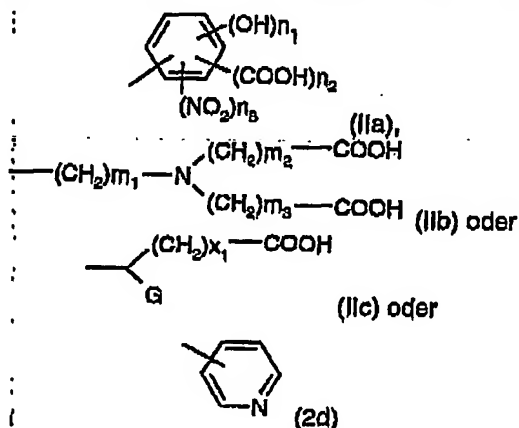


y eine ganze Zahl von 1 bis 8 bedeutet,

D für den Rest eines Chromophors der 1-Aminoanthrachinon-, Anthrachinon-, Anthrapyrimidin-, Azo-, Azomethin-, Benzodifuranon-, Chinacridon-, Chinacridonchinon-, Chinophthalon-, Diketopyrrolopyrrol-, Dioxazin-, Flavanthron-, Indanthron-, Indigo-, Isoindolin-, Isoindolinon-, Isoviolanthron-, Perinon-, Perylen-, Phthalocyanin-, Pyranthron oder Thioindigoreihe steht, und

E eine beliebige, zur Solubilisierung im Alkalischen geeignete Gruppe bedeutet.

11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei E aus Gruppen der folgenden Formeln



ausgewählt wird, wobei

$n_1$  und  $n_2$  unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 bedeuten, wobei mindestens eine Gruppe  $-OH$  oder  $COOH$  vorhanden ist,  $n_3$  0 oder 1 bedeutet,

$m_1$  eine ganze Zahl von 1 bis 8 bedeutet,

$m_2$  und  $m_3$  unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 1 bis 8 bedeuten,

G eine Gruppe  $-NH_2$ ,  $-OH$ ,  $-COOH$  und  $-SO_3H$  und

$x_i$  eine ganze Zahl von 0 bis 8 bedeutet.

12. Gefärbte Trägermaterialien, erhältlich nach dem Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, 10 und 11.
13. Verfahren zur Herstellung von gefärbten Trägerteilchen, umfassend
  - a) das Dispergieren eines Pigmentes in wässriger Lösung,
  - b) die Zugabe von Natronwasserglas,
  - c) das Auffüllen von  $\text{SiO}_2$  und des Pigments auf die Trägerteilchen durch Erniedrigung des pH-Werts.
14. Gefärbte Trägermaterialien, erhältlich nach dem Verfahren gemäss Anspruch 14.
15. Verwendung der gefärbten Trägermaterialien nach Anspruch 12 oder 14 zur Einfärbung von Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, Gläsern, keramischen Produkten und kosmetischen Präparaten.

**Zusammenfassung:**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von gefärbten Trägermaterialien (Substraten), umfassend

- a) das Dispergieren der Trägermaterialien in einer Lösung eines Farbmittels oder eines Latentpigments, die Zugabe der Trägermaterialien zu einer Lösung eines Farbmittels oder eines Latentpigments oder die Zugabe eines Latentpigments oder eines Farbmittels zu einer Dispersion der Trägermaterialien,
- b) das Auffällen des Farbmittels oder des Latentpigments auf die Trägermaterialien und
- c) im Fall des Latentpigments die anschließende Umwandlung zum Pigment und die mit diesem Verfahren erhaltenen gefärbten Substrate sowie deren Verwendung.

Nach den erfindungsgemäßen Verfahren sind überraschend hohe Lichtechtheiten der Färbungen und gefärbten Substrate erreichbar.

PCT Application

**EP0310968**



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**